



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

ULB

# **Ansatz zur Modellierung von Wärmespeichereigenschaften zementgebundener Baustoffsysteme mit integrierten Phasenwechselmaterialien**

Mankel, Christoph  
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00012718>

Lizenz:



CC-BY-SA 4.0 International - Creative Commons, Attribution Share-alike

Publikationstyp: Ph.D. Thesis

Fachbereich: 13 Department of Civil and Environmental Engineering Sciences

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/12718>

---

# **Ansatz zur Modellierung von Wärmespeichereigenschaften zementgebundener Baustoffsysteme mit integrierten Phasenwechselmaterialien**

M.Sc. Christoph Mankel

Von dem Fachbereich für  
Bau- und Umweltingenieurwissenschaften  
der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor- Ingenieur (Dr.-Ing.)  
genehmigte Dissertation.

Referent: Prof. Dr. ir. E. A. B. Koenders

Korreferent: Prof. Dr. ir. O. C. G. Adan

Die Dissertation wurde am 17. April 2020 bei der Technischen Universität Darmstadt eingereicht und durch den Fachbereich für Bau- und Umweltingenieurwissenschaften am 13. Mai 2020 angenommen. Die Disputation erfolgte am 26.06.2020.

Mankel, Christoph:     Ansatz zur Modellierung von Wärmespeichereigenschaften  
                              zementgebundener Baustoffsysteme mit integrierten  
                              Phasenwechselmaterialien

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

Tag der mündlichen Prüfung: 26.06.2020

Veröffentlicht unter CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der Technischen Universität Darmstadt. Insbesondere möchte ich meinem Referenten Herrn Prof. Dr. ir. Eduardus Aloysius Bernardus Koeners herzlichst für seine Diskussionsbereitschaft, wertvollen Anregungen, kritischen Anmerkungen sowie uneingeschränkte Betreuung bei der Ausarbeitung dieser Arbeit danken. Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. ir. Olaf C. G. Adan für die Übernahme des Korreferats und die damit verbundenen Mühen.

Das Thema der Dissertation, mit dem Titel *Ansatz zur Modellierung von Wärmespeichereigenschaften zementgebundener Baustoffsysteme mit integrierten Phasenwechselmaterialien* ergab sich aus meiner Lehrtätigkeit für das Mastermodul *Computational Methods for Building Physics and Constructions Materials* und der Bearbeitung eines Forschungsprojekts im Rahmen des Förderprogramms *Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand* des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie (BMWi). In diesem Zusammenhang danke ich meinem Projektpartnerunternehmen Südhessische Wertstoffrückgewinnungs GmbH (SHW) sowie dem BMWi als Projektförderer.

Namentlich möchte ich Herrn Dr. Antonio Caggiano größten Dank aussprechen. Durch seine brillierende wissenschaftliche Kompetenz und seinem großen Interesse an der Thematik waren die Diskussionen, kritischen Anmerkungen sowie die fortdauernde Motivierung Schlüsselstellen während der Ausarbeitung der Dissertation. Nicht nur die fachliche- sondern auch die menschliche Harmonie zwischen Herrn Dr. Caggiano und mir trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Dank und Anerkennung gilt allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts, studentischen Hilfskräften, sowie namentlich Frau Aysen Cevik im Sekretariat für ihre Unterstützung in allen administrativen Angelegenheiten und Dr. Neven Ukrainczyk für seine hochgeschätzten Anregungen. Ferner möchte ich Frau Yvette Schales, Herrn Uwe Schwarz sowie Herrn Stefan Weber für ihre technische Unterstützung im Werkstatt- und Laborbereich danken.

Von tiefstem Herzen danke ich meinen Eltern und meinen Großeltern für die jahrelange bedingungslose Unterstützung sowie motivierenden Worte. Außerdem möchte ich meiner lieben Lebensgefährtin für ihr Verständnis, ihre Nachsicht und Geduld danken.

Christoph Mankel



# Inhaltsübersicht

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Erkenntnisse .....	7
3	Experimentelle Untersuchungen .....	39
4	Homogenisierung der thermischen Materialkennwerte auf Meso-Ebene .....	65
5	Modellierung und Simulation .....	87
6	Modellvalidierung mit Dynamischer Kugelkalorimetrie (DKK).....	115
7	Inverse Bestimmung der Wärmespeicherfähigkeit mittels DKK-Methode .....	153
8	Resümee .....	163



# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b> .....	III
Inhaltsübersicht .....	V
Inhaltsverzeichnis .....	VII
<b>1 Einleitung</b> .....	1
1.1 Motivation .....	1
1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit.....	4
<b>2 Stand der Erkenntnisse</b> .....	7
2.1 Grundlagen Wärme.....	7
2.1.1 Grundbegriffe .....	7
2.1.2 Wärmespeicherung .....	11
2.2 Phasenwechselmaterialien .....	12
2.2.1 Allgemeines.....	12
2.2.2 PCM-Materialgruppen.....	13
2.2.2.1 Paraffinwachse als PCM.....	15
2.2.2.2 Bio-basierte PCM .....	18
2.2.3 Anwendungsbereiche von PCM im Bauwesen .....	19
2.2.3.1 PCM in Beton und anderen zementgebundenen Baustoffsystemen .....	21
2.3 Thermische Analyse von Phasenwechselmaterialien .....	22
2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie .....	22
2.3.2 T-History-Methode.....	23
2.4 Modellierung der latenten Wärmespeicherung .....	24
2.4.1 Stefan Problem .....	25
2.4.2 Analytische Methoden.....	27
2.4.3 Numerische Methoden.....	28
2.4.3.1 Enthalpie-basierte Methode (Enthalpy-based Method, EM).....	30
2.4.3.2 Methode der scheinbaren Wärmekapazität (Apparent Calorific Capacity Method, ACCM).....	34



2.4.3.3 Wärmequellen Methode (Heat Source Method, HSM) .....	35
2.4.3.4 Zusammenfassung.....	36
<b>3 Experimentelle Untersuchungen.....</b>	<b>39</b>
3.1 Baustoffsysteme .....	39
3.1.1 PCM-Leim .....	39
3.1.2 PCM-RZB-Mörtel.....	39
3.2 Ausgangsstoffe.....	40
3.2.1 Zement .....	40
3.2.2 Rezyklierte Ziegelgesteinskörnung .....	40
3.2.2.1 Siebung in Korngruppen .....	41
3.2.2.2 Physikalische Eigenschaften .....	43
3.2.3 Phasenwechselmaterialien (PCM).....	46
3.2.3.1 Mikroverkapseltes PCM (MPCM) .....	46
3.2.3.2 Paraffinwachs nicht verkapselt (PW) .....	47
3.3 Wärmespeichergranulat aus rezykliertem Ziegelbruch .....	48
3.3.1 PCM-RZB.....	48
3.3.2 Produktion des PCM-RZB .....	48
3.4 Baustoffmischungen.....	50
3.4.1 Mischungsentwurf PCM-Leim.....	50
3.4.2 Mischungsentwurf PCM-RZB-Mörtel .....	52
3.5 DSC-Messungen .....	53
3.5.1 Methodik.....	53
3.5.2 DSC-Messungen PCM.....	54
3.5.2.1 DSC-Messungen MPCM als Einzelkomponente der PCM-Leime.....	54
3.5.2.2 DSC-Messungen PW als Einzelkomponente der PCM-RZB-Mörtel.....	57
3.5.3 DSC-Messungen der Referenz-Zementsteine als Einzelkomponenten der PCM-Leime .....	58
3.5.4 DSC-Messungen Zementstein und RZB als Einzelkomponenten der PCM-RZB-Mörtel .....	59
3.5.5 DSC-Messungen des PCM-Leime mit 10Vol.-% und 20 Vol.-% MPCM .....	60
3.6 Messungen der Wärmeleitfähigkeit .....	62

3.6.1 Methodik .....	62
3.6.2 Wärmeleitfähigkeit des PCM-Leim Systems.....	63
3.6.3 Wärmeleitfähigkeit des PCM-RZB-Mörtel Systems .....	63
3.7 Messung mechanischer Eigenschaften .....	64
<b>4 Homogenisierung der thermischen Materialkennwerte auf Meso-Ebene.....</b>	<b>65</b>
4.1 Modellansatz zur Homogenisierung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit .....	65
4.1.1 Anwendung des homogenisierten Modells .....	66
4.1.1.1 Modellierter Wärmespeicherfähigkeit der PCM-Leime .....	68
4.1.1.2 Unabhängiger Vergleich zwischen $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ Modell und DSC-Versuchen.....	72
4.1.1.3 Modellierter Wärmespeicherfähigkeit der PCM-RZB-Mörtel .....	74
4.2 Modellansatz der effektiven Wärmeleitfähigkeit.....	79
4.2.1 Anwendung des EMT-Modells auf die PCM-Leime .....	79
4.2.2 Anwendung des EMT-Modells auf die PCM-RZB-Mörtel .....	84
<b>5 Modellierung und Simulation .....</b>	<b>87</b>
5.1 Modell zum instationären Wärmetransport in kugelförmigen Körpern .....	87
5.2 Eindimensionale Schematisierung der Problemstellung .....	89
5.2.1 Finite-Differenzen Diskretisierung .....	89
5.2.1.1 Einarbeitung der Randbedingungen.....	91
5.3 Implementierung und numerische Simulation .....	93
5.3.1 Simulationsergebnisse .....	97
5.3.1.1 PCM-Leime .....	98
5.3.1.2 PCM-RZB-Mörtel .....	102
5.4 Einfluss der Kurvenkonstitution der $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ –Kurven auf die Temperaturentwicklung als Funktion der Zeit im Baustoffsystem .....	107
5.4.1 Approximation der $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ –Kurven .....	108
5.4.2 Ergebnisse der Simulationen der Temperaturentwicklung in Abhängigkeit unterschiedlicher Kurvenkonstitution der $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ –Kurven .....	112
5.5 Zusammenfassung .....	114
<b>6 Modellvalidierung mit Dynamischer Kugelkalorimetrie (DKK).....</b>	<b>115</b>
6.1 Methodik .....	115
6.2 Kugelprobekörper.....	116

6.3 Versuchsdurchführung .....	118
6.4 Ergebnisse der Validierungsversuche .....	119
6.4.1 Ergebnisse der Validierungsversuche der PCM-Leime.....	119
6.4.2 Ergebnisse der Validierungsversuche der PCM-RZB-Mörtel .....	127
6.4.3 Kabeleffekt und resultierendes repräsentatives Volumenelement (RVE) .....	131
6.5 Numerische Simulation auf Basis der Validierungsversuche (DKK).....	138
6.5.1 Modellierung auf Basis der Validierungsversuche .....	138
6.5.2 Simulationsergebnisse und Vergleich mit den Validierungsversuchen der PCM-Leime .....	143
6.5.3 Simulationsergebnisse und Vergleich mit Validierungsversuchen der PCM-RZB-Mörtel .....	148
<b>7 Inverse Bestimmung der Wärmespeicherfähigkeit mittels DKK-Methode .....</b>	<b>153</b>
7.1 Berechnungsgrundlagen.....	154
7.2 Ergebnisse.....	156
<b>8 Resümee .....</b>	<b>163</b>
8.1 Fazit .....	163
8.2 Ausblick .....	165
<b>Verzeichnisse / Anhang .....</b>	<b>167</b>
A2.1 Biegezugfestigkeit.....	182
A2.2 Druckfestigkeit.....	184
A3 Vergleich der Temperaturverläufe aus Abschnitt 5.4.2.....	187
A3.1 Vergleich der Temperaturverläufe für das Heizen. ....	187
A3.2 Vergleich der Temperaturverläufe für das Kühlen. ....	188
A4 Visualisierung der Temperaturverteilung als zweidimensionale-Schnittfläche des simulierten ZL-0.45-20 Kugelkörpers mit und ohne Kabel in Kugelmitte.....	189

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Der Begriff der thermischen Behaglichkeit definiert sich als "der Geisteszustand, der die Zufriedenheit mit der thermischen Umgebung ausdrückt " [1]. Da der moderne Mensch den größten Teil des Tages in Innenräumen verbringt, stellt sie einen wichtigen Aspekt eines Gebäudeentwurfsprozesses dar. Thermische Behaglichkeit bedeutet mehr als nur die Schaffung angenehmer Bedingungen. Sie steht in direktem Zusammenhang mit dem physischen und psychischen Zustand eines Menschen.

Ein vom menschlichen Körper abfließender Wärmestrom setzt sich aus einer konvektiven Wärmeabgabe an die umgebende Raumluft und einer radiativen Wärmeabgabe an Raumumgebungsflächen zusammen. Ein großer Temperaturunterschied zwischen Körpertemperatur und Raumtemperatur bzw. der raumbegrenzenden Oberflächentemperatur führt zu einem großen Wärmestrom. Im Winter wird dieser Effekt besonders deutlich, wenn sich Personen in der Nähe von kalten Bauteiloberflächen aufhalten. Ein Wärmestrom zwischen Körperoberfläche und Bauteiloberfläche kann so groß werden, dass ein unangenehmes Zuggefühl auf der Hautoberfläche entsteht. Dieser Zusammenhang wirkt sich ungünstig auf das Behaglichkeitsempfinden eines Menschen aus. Durch eine Erhöhung der Wandoberflächentemperatur und folglich der Reduzierung des Temperaturdeltas zwischen Wandoberflächentemperatur und Körpertemperatur, verbessert sich unmittelbar das thermische Wohlbefinden [2].

Grundsätzlich werden Temperaturen von 21 °C mit sehr geringen Schwankungen von ca.  $\pm 2$  °C bei einer relativen Luftfeuchte zwischen 35 % bis 70 % als behaglich empfunden. Höhere Temperaturen und/oder eine steigende relative Luftfeuchtigkeit erzeugen ein typisch drückend-schwüles Gefühl. Hohe Luftfeuchten behindern die körpereigene Temperaturregulierung, da beim Schwitzen kaum mehr Energie durch den Effekt der Verdunstungskälte abgegeben werden kann. In den Sommermonaten werden jedoch bautechnisch kurzfristige Temperaturspitzen akzeptiert. Niedrige Temperaturen im Winter und zugehörige hohe relative Luftfeuchten werden hingegen als typisch nasskalt empfunden [2]. Zur Erzielung eines als behaglich empfundenen Raumklimas sowohl im Winter als auch im Sommer wird im Bau-sektor Heiz- und Klimatechnik im Zusammenspiel mit intelligenten Konstruktionslösungen unabdingbar.

Das Heizen und Kühlen von Gebäuden macht in diesem Zusammenhang am Beispiel der Europäischen Union (EU) ungefähr die Hälfte des gesamten Energieverbrauchs aus [3]. Allein in den Privathaushalten fallen 79% des gesamten Endenergieverbrauchs auf Heizung und Warmwasser (192,5 Mio. t RÖE). Dabei macht die Kühlung zurzeit noch einen relativ kleinen Anteil des gesamten Endenergieverbrauchs aus, jedoch steigt die Nachfrage insbesondere von Privathaushalten und Unternehmen aus der Lebensmittelindustrie in den Sommermonaten

stark an. Es ist zu erwarten, dass dieser Trend mit dem Klimawandel und den einhergehenden stetig steigenden Temperaturen zusammenhängt und in Zukunft immer mehr an Bedeutung gewinnen wird.

In der Industrie wurden 70,6 % des Energieverbrauchs (193,6 Mio. t RÖE) für die Raum- und industrielle Prozesswärme, 26,7 % (73,3 Mio. t RÖE) für Beleuchtung und elektrische Prozesse wie Maschinenmotoren und 2,7 % (7,2 Mio. t RÖE) für die Kühlung verwendet. In der EU werden immer noch 84% der Heiz- und Kühlenergie aus fossilen Brennstoffen erzeugt, während nur 16% aus erneuerbaren Energien stammen. Um die Klima- und Energieziele der EU zu erreichen, muss der Heiz- und Kühlsektor seinen Energieverbrauch stark reduzieren und den Einsatz fossiler Brennstoffe zurückfahren [3].

In diesem Zusammenhang soll allein in Deutschland bis 2050 der Bedarf an Primärenergie um 50 % sinken, ohne signifikant Verzicht üben zu müssen. Die aktuelle Politik will dies durch Energieeinsparungen in allen Bereichen bewerkstelligen. Nachdem derzeit ca. 40 % des Energieverbrauchs in Deutschland auf das Wohnen entfällt, soll der Wärmebedarf des Gebäudebestandes immer weiter sinken. Bis 2050 sollen alle Häuser im Betrieb nahezu klimaneutral sein. Um diese Ziele zu erreichen, sind dringend innovative Energiekonzepte notwendig, die auch neue Wege beschreiten. Durch den verstärkten Einsatz von fortschrittlichen Bau- und Konstruktionstechniken sowie Hochleistungsdämmstoffen in Kombination mit intelligenten Energiespeichersystemen sowohl im Neubausektor als auch bei der Renovierung von Gebäuden kann der Energieverbrauch für Heizung und Kühlung in Gebäuden und in der Industrie signifikant gesenkt werden.

In der EU-Richtlinie über die Gesamtenergieeffizienz von Gebäuden (KOM 2010/31/EU) und auch in den einschlägigen Richtlinien der EU-Mitgliedstaaten wird die Gebäudehülle als die Schlüsselkomponente identifiziert, die das größte Potential zur Energieeinsparung bei Neubauten und im Gebäudebestand bietet. Der strategische Plan zur Reduzierung der Heiz- und Kühlenergie in Gebäuden beinhaltet die sukzessive Verbesserung des Wärmeschutzes durch die Optimierung von Dämmeigenschaften der Gebäudehülle, aber auch der Wärmespeicherfähigkeit von Konstruktionen. Daher ist die Reduzierung des Energieverbrauchs, durch die Verwendung hocheffizienter Dämmstoffe und die Integration intelligenter Energiespeicherkonzepte in neuen und bestehenden Gebäuden, als eines der zentralen Themenkomplexe gegenwärtiger und zukünftiger Ingenieurleistungen anzusehen.

Die normative Beurteilung des Wärmeschutzes von Bauteilen nach [4] erfolgt unter stationären Randbedingungen nur über die Wärmeleitfähigkeit und die Schichtdicke der verwendeten Baustoffe. Diesem vereinfachten Ansatz liegt die Annahme konstanter Außen- und Innentemperaturen zugrunde. Zyklische Temperaturrendbedingungen, wie z. B. ein realer Tag-Nachtwechsel, erfordern zusätzlich die Betrachtung der Wärmespeicherfähigkeit von Baustoffen. Die Wärmespeicherfähigkeit ist von den Materialparametern „spezifische Wärmekapazität  $C$ “ und „Rohdichte  $\rho$ “ abhängig. Je größer die Wärmespeicherfähigkeit eines Materials ist, desto länger benötigt dieses, um sich aufzuwärmen oder abzukühlen.

Infolge instationärer Klimarandbedingungen sind die Temperaturverteilung innerhalb eines Bauteils und der entstehende Wärmeaustausch ein zeitabhängiges Phänomen. Das Fortschreiten einer Temperaturwelle kann mit der Temperaturleitzahl  $a$  beschrieben werden. Sie bildet den Quotienten aus Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und Wärmespeichereigenschaft als Produkt der Rohdichte und der spezifischen Wärmekapazität eines Stoffes  $\rho \cdot C$ . Eine kleine Temperaturleitzahl bedeutet ein langsames Fortschreiten einer Temperaturwelle und eine Verzögerung des Temperaturdurchgangs durch ein Bauteil.

Je langsamer eine Temperaturwelle durch eine Konstruktion hindurch geht, umso langsamer kühlt diese aus und umso höher ist der winterliche Wärmeschutz. Gleichzeitig eignen sich Materialien mit kleiner Temperaturleitzahl ideal für den sommerlichen Wärmeschutz. Durch langsames Aufheizen der Baustoffe können hohe Temperaturspitzen im Sommer effizient abgefangen und die Behaglichkeit von Aufenthaltsräumen gesteigert werden.

Die Wärmespeichereigenschaft der meisten klassischen Baustoffe basiert auf der sensiblen Wärmespeicherung. Ändert sich die Temperatur um ein bestimmtes Temperaturintervall  $\Delta T$ , so können klassische Baustoffe nur durch die Erhöhung ihrer Temperatur eine entsprechende Wärmeenergiemenge speichern. Phasenwechselmaterialien (PCM) sind in der Lage, durch den Wechsel ihres Aggregatzustandes, wie z. B. von fester Phase zu flüssiger Phase, eine um ein Vielfaches größere Menge an Wärmeenergie zu speichern, als klassische Baustoffe. Damit kann die Erwärmung und Abkühlung eines Materials verzögert werden.

Durch die Integration von PCM in Baustoffsysteme wird die reine sensible Wärmespeicherkapazität eines Baumaterials, wie z. B. Beton, durch den latenten Anteil der PCM ergänzt. Eine intelligente Kombination beider Anteile ermöglicht bereits bei geringen zeitlichen Temperaturunterschieden eine große Menge Wärmeenergie zu speichern. In diesem Zusammenhang können jene PCM dotierte hybride Baustoffsysteme beim Aufwärmen erhöhte Mengen Wärmeenergie aus einem Raum speichern und diese beim Abkühlen wieder in diesen Raum abgeben und entsprechend das Raumklima stabilisieren.

Dieser Effekt kann Systeme der technischen Gebäudeausrüstung, wie z. B. Heiztechnik, Kühltchnik sowie Lüftungstechnik bautechnisch unterstützen. Im Winterfall können Abschaltzeiten von Heizanlagen verlängert werden, da die in raumbegrenzenden Bauteilen gespeicherte Wärme länger in den Raum abgegeben werden kann und im Sommerfall können Kühlzeiten reduziert werden, da diese Bauteile längere Aufheizzeiten aufweisen und unmittelbar das Aufheizen eines Raums verlangsamen.

Kapillarporöse Baustoffsysteme, unter welche alle zementgebundenen Systeme fallen, können grundsätzlich als heterogene Mehrstoffsysteme (Komposit) angesehen werden. Enthalten Mehrstoffsysteme Phasenwechselmaterialien (PCM), so wirkt sich der latente Wärmespeichereffekt dieser Materialkomponente auf die Wärmespeichereigenschaften des heterogenen Kompositmaterials aus. Zur Vorhersage der Wärmespeichereigenschaften eines solchen Baustoffes sowie der Wärmespeichereigenschaften einer Konstruktion, in welcher jener Baustoff verbaut ist, wird der zusammengefasste Materialparameter Wärmespeichereigenschaft als Produkt aus Rohdichte und temperaturabhängiger spezifischer Wärmekapazität  $\rho \cdot C(\theta)$  benötigt.

Dieser Parameter kann als Inputparameter in computergestützte Berechnungstools implementiert werden, um das thermische Verhalten von Konstruktionen sowie ganzer Räume/Gebäude auf Grundlage dynamischer Temperaturrandbedingungen sowie die daraus resultierenden Auswirkungen auf die thermische Behaglichkeit vorherzusagen.

Die Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmespeicherfähigkeit einer Einzelkomponente eines Materialkomposits kann mit Hilfe standardisierter Messverfahren experimentell bestimmt werden, wie z. B. der Differenz Kalorimetrie. Die Bestimmung der temperaturabhängigen Wärmespeicherfähigkeit des gesamten Komposits als effektiver Materialparameter kann aus den Einzelkomponenten modelliert werden. Bislang gibt es jedoch kein standardisiertes Modell zur Beschreibung beziehungsweise Bemessung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  eines PCM dotierten kapillarporösen Kompositmaterials.

Zur Validierung eines solchen Modellansatzes für Mehrstoffsysteme sind große Probekörpervolumina notwendig, um repräsentative Materialkennwerte zu erzielen. In der Literatur ist keine dynamische Messmethode verfügbar, mit welcher ein solcher Modellansatz der temperaturabhängigen effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  anhand für Baustoffe repräsentativer Probekörpergrößen validiert werden kann bzw. mit welcher  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  direkt experimentell bestimmt werden kann.

Mit einem Ansatz zur Modellierung von Wärmespeichereigenschaften zementgebundener Baustoffsysteme mit integrierten Phasenwechselmaterialien setzt die Arbeit an dieser Stelle an und leistet damit einen Beitrag zur Entwicklung eines Verfahrens zur Bestimmung der temperaturabhängigen effektiven Wärmespeicherfähigkeit eines kapillarporösen Kompositmaterials und zur Vorhersage dessen zeitabhängigen thermischen Verhaltens.

## 1.2 Ziel und Aufbau der Arbeit

Aus der unter Abschnitt 1.1 beschriebenen Problemstellung verfolgt die vorliegende Arbeit zwei Zielstellungen. Primäres Ziel ist die Untersuchung eines homogenisierten Materialmodells zur Beschreibung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  von kapillarporösen, zementgebundenen Baustoffsystemen mit integrierten Phasenwechselmaterialien (PCM) als heterogenes Kompositmaterial in der morphologischen Größenebene - Makroebene - sowie die korrespondierende Temperaturverteilung in Materialkörpern mit vorbestimmter Geometrie. Über die Homogenisierung der Einzelkomponenten jenes heterogenen Kompositmaterials soll mit Hilfe des zu untersuchenden  $\rho \cdot C_{eff}$  Modellansatzes ein effektiver Materialparameter modelliert werden, welcher das Kompositmaterial beschreibt und zur Bemessung PCM dotierter Baustoffkomposite herangezogen werden kann.

Hierbei eröffnet sich folgende Hauptforschungsfrage: Kann ein allgemeines Materialmodell zur Beschreibung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  auf ein homogenisiertes Materialmodell für ein kapillarporöses, zementgebundenes Baustoffsystem mit integrierten Phasenwechselmaterialien auf makroskopischer Ebene zurückgeführt werden, um damit das thermische Verhalten eines PCM dotierten Baustoffkomposits zu beschreiben?

Die Modellvorstellung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  wird an zwei unabhängigen Baustoffsystemen untersucht. Das erste Baustoffsystem PCM-Leim beschreibt einen Zementstein als reines Bindemittel, das mit kommerziellen mikroverkapselten PCM (MPCM) dotiert ist. Das zweite System PCM-RZB-Mörtel ist ein neuartiges und im Zuge dieser Arbeit entwickeltes Mörtelsystem, bestehend aus Zementstein als Bindemittel sowie gebrochenem rezykliertem Ziegelbruch (RZB) mit intrudierten PCM (Wärmespeichergranulat [5]) als Zuschlagmaterial. Der Kapillarporenraum des rezyklierten Ziegelbruches (RZB) enthält Paraffinwachs als PCM und wirkt entsprechend als PCM-Trägermaterial, das als Wärmespeichergranulat fungiert. Anhand dieser unabhängigen Mehrstoffsysteme mit zwei unterschiedlichen PCM-Systemen soll die Funktionalität des Materialmodellansatzes zur Beschreibung der homogenisierten effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  von kapillarporösen, zementgebundenen Baustoffsystemen mit integrierten PCM zur Vorhersage dessen thermischen Verhaltens bewiesen werden.

Sekundäres Ziel der Arbeit ist die Entwicklung einer geeigneten kalorimetrischen Methodik auf Basis eines Kugelprobekörpers zur Validierung des untersuchten Materialmodellansatzes. Diese dient zugleich als innovative Messmethodik zur inversen dynamischen Bestimmung der temperaturabhängigen, effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  heterogener PCM dotierter Baustoffsysteme, unter Anwendung des untersuchten Materialmodellansatzes. Mit dieser indirekten Messmethode kann der effektive Materialparameter  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  direkt als Eingabeparameter für computergestützte Berechnungstools verwendet werden.

Die präsentierten Forschungsziele werden nach der unter Abbildung 1 dargestellten Struktur bearbeitet. Die Beantwortung der primären Forschungsfrage erfolgt nach einer parallelen Untersuchungsmethodik. Die Einzelkomponenten der unabhängigen Baustoffsysteme PCM-Leim und PCM-RZB-Mörtel werden in Abschnitt 3 parallel experimentell untersucht. Dabei werden die thermischen Kenngrößen „Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ “ und „Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C$ “ als Produkt der Rohdichte und der spezifischen Wärmekapazität der Einzelkomponenten beider Systeme experimentell bestimmt. Diese dienen als Eingangsparameter des Materialmodellansatzes der homogenisierten effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  in Abschnitt 4.

Auf Grundlage des  $\rho \cdot C_{eff}$  Modellansatzes erfolgt eine numerische Simulation zur Vorhersage des thermischen Verhaltens der beiden unabhängigen Baustoffkompositen in Form der korrespondierenden Temperaturverteilung in Materialkörpern mit vorbestimmter Geometrie. Als Körpergeometrie dient ein Kugelkörper. Basierend auf der Kugelgeometrie erfolgt in Abschnitt 6 die Validierung des Modells mit der in der Arbeit neu entwickelten Methode der „Dynamischen Kugelkalorimetrie (DKK)“ [6]. Im Vergleich der simulativen Ergebnisse mit den experimentell bestimmten Ergebnissen soll die Funktionalität des  $\rho \cdot C_{eff}$  Modellansatzes zur Beschreibung des thermischen Verhaltens PCM dotierter Baustoffe bewiesen werden.

In Abschnitt 7 wird der  $\rho \cdot C_{eff}$  Modellansatz zur inversen Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit aus den DKK-Validierungsversuchen angewendet. Aus kugelförmigen Probekörpern der DKK-Versuche kann durch Anwendung des  $\rho \cdot C_{eff}$  Modellansatz und der numerischen Lösung der Differentialgleichung der eindimensionalen instationären Wärmelei-



tung auf Basis einer Kugelhypothese invers der materialspezifische thermische Baustoffparameter  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  bestimmt werden. Dieser kann direkt als temperaturabhängiger effektiver Materialkennwert in computergestützte Berechnungstools implementiert werden.

Die Beantwortung beider Forschungsfragen leistet einen fundamentalen Beitrag zur Entwicklung eines geeigneten Verfahrens zur Bestimmung der temperaturabhängigen effektiven Wärmespeicherfähigkeit kapillarporöser PCM dotierter hybrider Baustoffsysteme und zur Vorhersage deren zeitabhängigen thermischen Verhaltens.

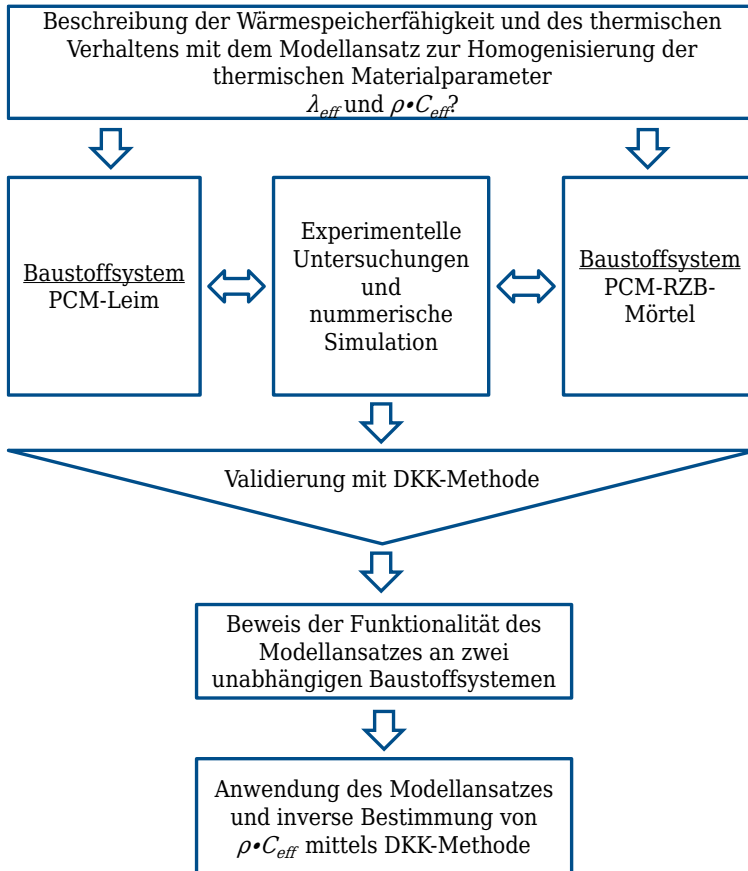


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Bearbeitungsmethodik zur Klärung der primären und sekundären Forschungsfrage.

## 2 Stand der Erkenntnisse

### 2.1 Grundlagen Wärme

#### 2.1.1 Grundbegriffe

Um ein Verständnis für die genutzten Begriffe der Bauphysik zu schaffen, werden einige kurz dargelegt.

#### Enthalpie und latente Wärme

Die Enthalpie eines homogenen Systems ist die Summe aus der inneren Energie eines Systems und dem Produkt aus innerem Systemdruck und Systemvolumen. Als extensive Größe addieren sich die Enthalpien der Teilsysteme zur Gesamtenthalpie auf. Die spezifische Enthalpie ist massenbezogene Enthalpie in J/kg [7].

$$H = U + p V \quad (1)$$

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik, welcher aus dem Satz der Energieerhaltung abgeleitet ist, besagt, dass sich die innere Energie eines Systems nur durch den Transport von Energie in Form von Arbeit und/oder Wärme über die Grenzen des Systems ändert [7].

Eine Enthalpie-Änderung kann durch Anwendung des ersten Hauptsatzes bei konstantem Druck als Wärmezufuhr ausgedrückt werden. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik ergibt sich zu [7]:

$$dU = dQ - p dV \quad (2)$$

Die Enthalpieänderung mit konstantem Druck kann mit folgendem Ausdruck formuliert werden:

$$dH = dU + d(p \cdot V) = dQ - p dV + p dV + V dp = dQ + V dP \quad (3)$$

$$dH = dQ \rightarrow \Delta H = \Delta Q \quad (4)$$

Die latente Wärme beschreibt als Oberbegriff die erforderliche Energie für den Phasenwechsel eines Stoffes. Bezieht man diese als spezifische Größe auf die Masse, charakterisieren die spezifischen Phasenwechsel-Enthalpien  $\Delta h_i^*$  [kJ/kg] den jeweiligen Phasenübergang. Unter der latenten Wärme kann die spezifische Enthalpiedifferenz von zwei Phasen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck verstanden werden [8]. Für die verschiedenen Phasenübergänge werden diese Verdampfungsenthalpie (flüssig-gasförmig), Schmelzenthalpie (fest-flüssig) und Sublimationsenthalpie (fest-gasförmig) genannt. Dieser Zusammenhang ist auf die unterschiedlichen intermolekularen Bindungskräfte der verschiedenen Phasen eines Stoffes zurückzuführen. Bei einem Phasenwechsel muss demnach die Differenz der inneren Energien der Phasenzustände zugeführt bzw. abgeführt werden. In der Regel nehmen die Bindungskräfte vom Gas über die Flüssigkeit zum Festkörper zu. Folglich muss bei der Schmelze, dem Verdampfen und der Sublimation Energie zugeführt und bei der Kondensation, der Erstarrung und der Desublimation, Energie im gleichen Umfang abgeführt werden [8].

### Spezifische Wärmekapazität

Zur Erwärmung eines Körpers von einer Initialtemperatur  $T_1$  auf eine Endtemperatur  $T_2$  wird Energie benötigt. Die benötigte Energie hängt direkt von der Anzahl an Molekülen zusammen. Ein homogener Körper mit der Masse  $M$  und Molekülen der Masse  $m$  enthält  $M/m$  Moleküle. Um ein Molekül des Körpers von  $T_1$  auf  $T_2$  zu bringen benötigt es die Energie  $0,5fk(T_2-T_1)$ , wobei  $f$  die Freiheitsgerade und  $k$  die Boltzmann-Konstante beschreibt. Damit ergibt sich für den gesamten Körper folgende Energiedifferenz  $\Delta Q$  [9]:

$$\Delta Q = \frac{M}{m} \cdot \frac{f}{2} \cdot k \cdot \Delta T \quad (5)$$

Die Wärmekapazität  $C$  eines Stoffes ergibt sich aus der Energiedifferenz  $\Delta E$  dividiert durch eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$ :

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{M}{m} \cdot \frac{f}{2} \cdot k \quad (6)$$

Wird die Wärmekapazität auf die Masse eines Körpers, wie z. B. 1kg bezogen, resultiert daraus die spezifische Wärmekapazität  $c$ :

$$c = \frac{\Delta E}{M \cdot \Delta T} = \frac{f \cdot k}{2 \cdot m} = \frac{f \cdot k}{2 \cdot \mu \cdot m_H} \quad (7)$$

Für einfache Stoffe, wie z. B. Gase oder feste Metalle kann die spezifische Wärmekapazität über die Anzahl der Freiheitsgrade  $f$  und der relativen Atommasse  $\mu$  berechnet werden.

### Wärmestrom

Mit dem Wärmestrom  $\dot{Q}$  wird die Wärmemenge  $\partial Q$ , welche pro Zeiteinheit  $\partial t$  transportiert wird, beschrieben. Wärme strömt bei vorliegender Temperaturdifferenz immer entlang eines Temperaturgefälles. Wärme aus dem höheren Potentialbereich (höhere Temperatur) wird zum niedrigeren Potential übertragen (niedrigere Temperatur). [9], [10]

$$\dot{Q} = \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (8)$$

### Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  (W/m·K) als stoffspezifische Größe definiert die übertragene Wärmemenge  $Q$  innerhalb einer Stunde bei einem Temperaturunterschied von 1 Kelvin durch eine 1 m dicke Stoffschicht auf einer Fläche von 1 m<sup>2</sup>. Durch Multiplikation der Wärmeleitfähigkeit mit einem Temperaturgradienten *grad*  $\theta$  ( $\partial\theta/\partial x$ ,  $\partial\theta/\partial y$ ,  $\partial\theta/\partial z$ ) ergibt sich die folgende mathematische Beziehung für homogene und isotrope Körper zur Beschreibung der Wärmestromdichte  $q$  nach Fourier [9]:

$$q = -\lambda \text{ grad } \theta \quad (9)$$

Die Wärmeleitfähigkeit eines Materials hängt primär von der Rohdichte ab (siehe Abbildung 2a). Der Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit der Rohdichte ist auf die vorwiegende Wärmeleitung über den dichteren Feststoffanteil zurückzuführen. Weist ein poröser Stoff eine geringe Rohdichte auf, kann der Wärmetransport zudem durch Konvektion und Strahlung im Porenraum stattfinden, wodurch der erhöhte Wert im Anfangsbereich der Grafik zu erklären ist. Demnach muss die Wärmeleitfähigkeit poröser Stoffe als effektive Wärmeleitfähigkeit definiert werden [10].

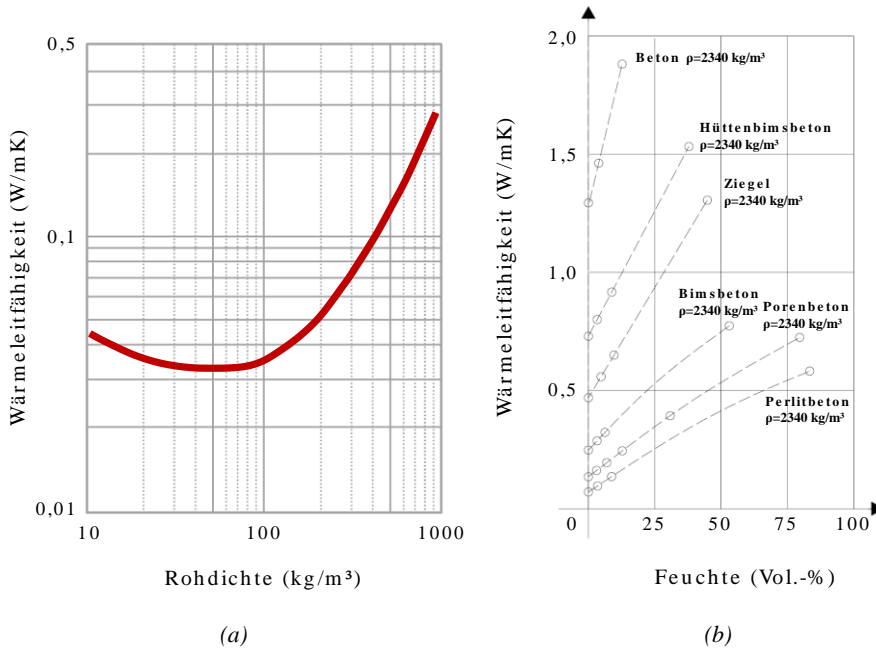


Abbildung 2: Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Rohdichte (a) [10], [11], [12] und dem volumenbezogenen Feuchtegehalt (b) [13].

Die Wärmeleitfähigkeit wird neben der Rohdichte unter anderem von der vorherrschenden Temperatur sowie dem Feuchtegehalt beeinflusst. Der Effekt der Zunahme der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur ist im baupraktischen Bereich meist so gering, dass er im Regelfall vernachlässigt wird. Der Einfluss des Feuchtegehaltes auf die Wärmeleitfähigkeit von Baustoffen ist dagegen sehr bedeutsam. Mit steigendem Wassergehalt nimmt die Wärmeleitfähigkeit zu (siehe Abbildung 2b). Betrachtet man beispielsweise Perlite-Beton bzw. Hüttenbims, erhöht sich die Wärmeleitfähigkeit je Volumenprozent Feuchtegehaltszunahme um 7 bzw. 3 %. Bei den Nachweisverfahren wird ein Bemessungswert der Wärmeleitfähigkeit genutzt, bei welchem unter anderem Feuchtigkeitszuschläge aufgrund des sich einstellenden praktischen Feuchtegehalts eines Bauteils berücksichtigt werden [10], [13].

### Temperaturleitzahl

Die Temperaturleitzahl (auch Temperaturleitfähigkeit)  $a$  bzw.  $\alpha$  beschreibt das Verhältnis zwischen der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  eines Stoffes und seiner Wärmespeicherefähigkeit  $\rho \cdot c$ . Neben der Zusammenfassung und Vereinfachung in einem Faktor gibt die Temperaturleitzahl Auskunft über die Geschwindigkeit der Temperatursausbreitung. Ist der Wert  $\alpha$  niedrig, folgt daraus ein langsames Fortschreiten einer Temperaturwelle in einem Stoff. Will man demnach

eine Verzögerung des Temperaturdurchgangs erreichen, eignen sich Stoffe mit geringer Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig großer spezifischer Wärmekapazität und hoher Rohdichte. [10]

$$\alpha = \frac{\lambda}{c \cdot \rho} \quad (10)$$

### 2.1.2 Wärmespeicherung

Der Begriff Wärmespeicherung bezeichnet die Fähigkeit eines Materials Wärme aufzunehmen, zu speichern und wieder abzugeben. Durch die Zufuhr von Wärme oder Arbeit erhöht sich die innere Energie eines Stoffes. Wird einem Werkstoff Wärmeenergie zugeführt, wird sie in Form von innerer Energie gespeichert.

Die Speicherung erfolgt in translatorischen, rotatorischen und vibratorischen (schwingenden) Freiheitsgraden der Moleküle. Ein Teilchen benötigt Energie, um in Abhängigkeit seiner Freiheitsgrade zur Translation, Rotation und/oder Schwingung angeregt zu werden. Je mehr Teilchen pro Masseneinheit eines Stoffes vorhanden sind, umso mehr Energie  $Q$  wird zur Anregung benötigt. In einer vereinfachten, für das Bauwesen hinreichend genauen Betrachtungsweise, können Feststoffe nur zur Schwingung angeregt werden [9], [2].

Abhängig vom eingesetzten Material wird grundsätzlich zwischen sensibler (fühlbarer) und latenter (versteckter) Wärmespeicherung unterschieden. Sensible Wärmespeicherung findet im Großteil der Materialien statt (z. B. Beton). Latente Wärmespeicherung kann z. B. durch den Einsatz von Phasenwechselmaterialien genutzt werden. Wird einem Material Energie zugeführt, ist dessen Temperaturanstieg bei sensibler Wärmeaufnahme proportional zur zugeführten Energie. Die aufgenommene sensible Wärmeenergie eines Materials ist zudem direkt proportional zu seiner spezifischen Wärmekapazität und seiner Masse (Abbildung 3). Die Berechnung der sensiblen Energie  $Q_{sen}$  erfolgt durch Multiplikation der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  mit der Rohdichte  $\rho$ , dem Stoffvolumen  $V$  und dem vorherrschenden Temperaturdelta  $\Delta\theta$ .

$$Q_{sen} = c_p \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta\theta \quad (11)$$

Bei latenter Wärmeaufnahme steigt die Temperatur bis zum Schmelzpunkt des PCM linear an. Im Schmelzbereich der Phasenwechsel erhöht sich die Temperatur trotz der Energiezufuhr nicht, da die Wärme in die Änderung des Aggregatzustandes fließt, bis diese beendet ist. Danach verläuft die Kurve wieder wie zu Beginn linear (Abbildung 3). Das Schmelzen eines Eiswürfels ist ein gutes Beispiel für einen Phasenwechsel mit latenter Wärmespeicherung. Die durch die beschriebenen Vorgänge speicherbaren Wärmemengen  $Q_{lat}$  können durch Multiplikation einer Enthalpieänderung  $\Delta h$  mit der Rohdichte  $\rho$  und dem Stoffvolumen  $V$  wie folgt definiert werden.

$$Q_{lat} = \Delta h \cdot \rho \cdot V \quad (12)$$

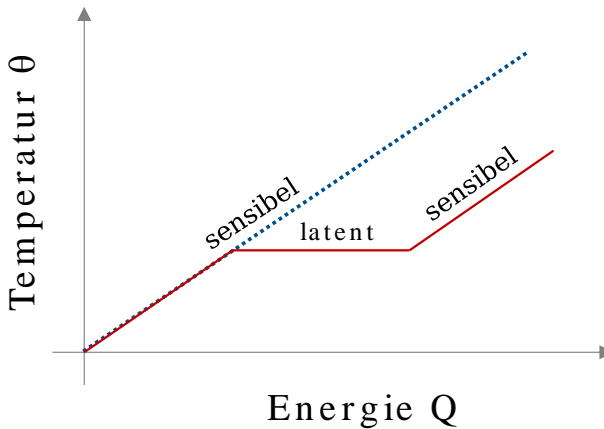


Abbildung 3: Schematische Darstellung sensibler und latenter Wärmeaufnahme.

## 2.2 Phasenwechselmaterialien

### 2.2.1 Allgemeines

Die thermische Behaglichkeit eines Raumes ist ein zentraler Aspekt bei der Gebäudeplanung. Nachhaltigkeit und Nutzerkomfort müssen kombiniert werden. Nachhaltigkeit ist nicht nur in energetischer Hinsicht, sondern auch bezüglich der Langlebigkeit des Gebäudes und seiner Einbauten sowie im Hinblick auf den Wartungsaufwand zu bewerten. Aus diesem Grund sollten bauliche Lösungen gegenüber dem Einbau von Technik bevorzugt werden. Durch die weit verbreitete Verwendung von Betonen entstehen massige Baukörper, wodurch das Gebäude selbst ein hohes Wärmespeicherpotential aufweist. Dies kann mittels aktiver oder passiver Wärmespeichermethoden durch sensible, latente oder thermochemische Materialien genutzt und ggf. zusätzlich erhöht werden [14]. Insbesondere Materialien, welche latente Wärme durch einen Phasenwechsel speichern, besitzen großes Potential. Die Integration von Phasenwechselmaterialien (PCM, engl. Phase Change Material) in Konstruktionselementen hat sich potenziell, bezüglich des Energiebedarfs, als sehr effizient erwiesen. Durch die Speicherung latenter Wärme ohne Temperaturerhöhung können tägliche Temperaturspitzen abgepuffert und der Energiebedarf zum Heizen und Kühlen herabgesetzt werden. Die Wärme kann somit phasenverschoben wieder abgegeben werden. Dieser Effekt kann in Baukonstruktionen genutzt werden, um bei geringem Masseneinsatz möglichst viel Wärme zu speichern. Zudem stellt sich ein gleichmäßigeres Raumklima ein, welches der Behaglichkeit zuträglich ist [15], [16].

### 2.2.2 PCM-Materialgruppen

Phasenwechselmaterialien können in drei Gruppen eingeteilt werden (siehe Abbildung 4). Es werden organische PCM wie Paraffine, anorganische PCM wie Salzhydrate sowie eutektische PCM unterschieden. Für den baupraktischen Bereich eignen sich insbesondere Paraffine, Nichtparaffine und Salzhydrate [17]. Neben ihrer chemischen Zusammensetzung können PCM nach ihrem Phasenwechsel charakterisiert werden [18]. Die Differenzierung erfolgt durch die Phasenübergänge flüssig-gasförmig, fest-gasförmig, fest-flüssig und fest-fest. Durch die hohe Volumenzunahme sind gasförmige Zustände jedoch oft problematisch. Der Übergang von fest zu fest, in dem durch eine Temperatur- oder Druckänderung eine kristalline Struktur in eine andere kristalline Struktur überführt wird, ohne in die isotrope Flüssigphase einzutreten, bietet geringere Phasenwechselenthalpien im Vergleich zum Wechsel von flüssig zu fest. Somit sind Materialien die vom festen in den flüssigen Zustand übergehen zur Energiespeicherung am geeignetsten [16].

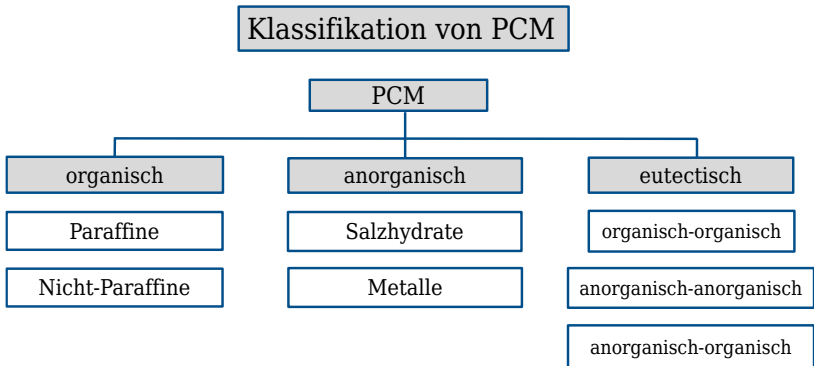


Abbildung 4: Klassifizierung von Phasenwechselmaterialien

Bei der Auswahl eines Phasenwechselmaterials für eine bestimmte Anwendung spielen das thermodynamische Verhalten, das chemische Verhalten sowie ökonomische Kriterien eine Rolle. Bei den thermischen Eigenschaften muss vor allem die Phasenwechseltemperatur innerhalb des gewünschten Anwendungsbereichs liegen. Die speicherbare Energie, die Volumenzunahme und mögliche Unterkühlungseffekte müssen bei der Auswahl eines PCM berücksichtigt werden. Da das PCM aktivierbar sein bzw. be- und entladen werden muss, ist eine gute Wärmeleitfähigkeit entscheidend. Für eine lange Lebensdauer und eine hohe Zyklenstabilität sollten verwendete PCM chemisch inert, nicht toxisch, nicht korrosiv sowie nicht brennbar sein. Geringe Kosten, die Verfügbarkeit großer Mengen auf dem Markt sowie eine einfache Handhabung sind zudem wichtige Faktoren. Abhängig von der geforderten Anwendung sind die unterschiedlichen Eigenschaften abzuwägen und das am besten geeignete Material auszuwählen [19].



In Abbildung 5 sind verschiedene Phasenwechselmaterialien mit ihrer Schmelzenergie und ihren Schmelzbereichen aufgetragen. Zu erkennen ist ein Anstieg der Schmelzenergie mit zunehmendem Schmelzbereich. Für den baupraktisch relevanten Bereich kommen Salzhydrate sowie Paraffine in Betracht. Hierbei bestechen Salzhydrate mit ihrer hohen Schmelzwärme. Sie sind nicht brennbar, es sind viele Materialien bei unterschiedlichen Schmelztemperaturen verfügbar und sie sind kostengünstig herstellbar. Andererseits wirken sie oft korrosiv und sind teilweise toxisch. Die genaue Einstellung des Schmelzpunktes eines Salzhydrats galt bisher als schwierig, sie neigen zur starken Unterkühlung und die Schmelze ist oft inkongruent, weshalb es zu Problemen bezüglich der Langzeitstabilität kommt. In der Produktion sind sie teilweise schwierig zu handhaben und bisher sind sie nur makroverkapselt herstellbar. Paraffine hingegen sind nicht toxisch oder korrosiv, lassen sich bezüglich ihres Schmelzpunktes einstellen, eine Mikroverkapselung ist möglich und sie weisen eine geringe Neigung zur Unterkühlung auf. Jedoch ist die Schmelzwärme pro Volumen gering, sie sind brennbar und je nach Reinheitsgrad teuer [19], [20].

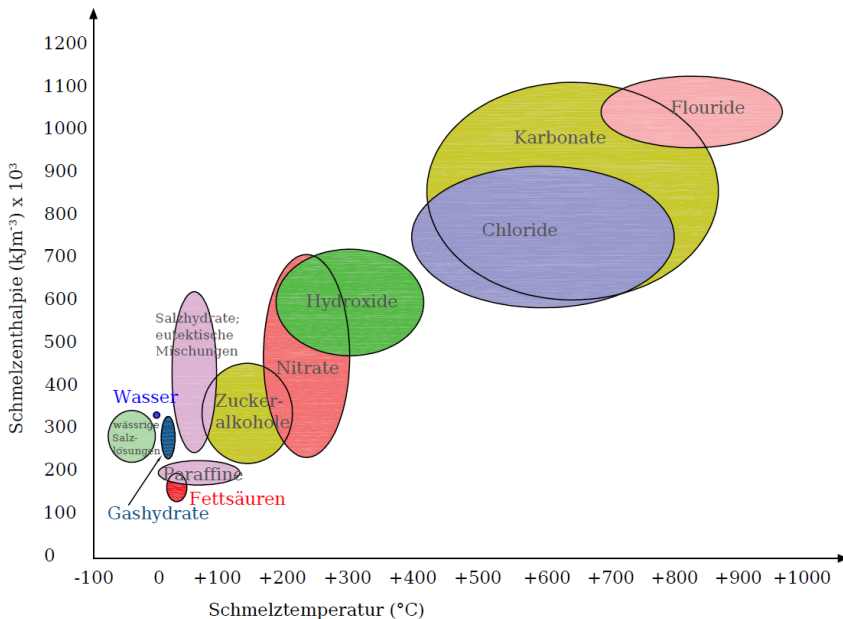


Abbildung 5: Materialklassen, die als PCM untersucht und eingesetzt werden (ZAE Bayern) vgl. [16].

Vor allem die geringe Neigung zur Unterkühlung und ein demnach stabiler Kristallisationsprozess mit klar definierter Kristallisationstemperatur, sowie das gleichmäßige Schmelzen führen zur Bevorzugung von Paraffin beim Einsatz im Baubereich. Im Folgenden liegt somit der Fokus auf den Paraffinen als PCM.

Die zuvor angesprochene Unterkühlung ist zusätzlich zu Salzen und Salzhydraten auch eine Eigenschaft vieler anorganischer PCM. Unterkühlung bezeichnet das Phänomen, wenn eine Flüssigkeit unter deren Schmelztemperatur  $T_p$  abgekühlt wird, ohne zu kristallisieren. In diesem Zustand weicht die Flüssigkeit vom thermodynamischen Gleichgewicht ab und ist metastabil. Die Kristallisation tritt hierbei nicht beim Schmelzpunkt ein, sondern erst bei einer signifikant niedrigeren Temperatur (siehe Abbildung 6). Zudem muss die Kristallisation durch einen geeigneten Keimbildner knapp unterhalb des Schmelzpunktes ausgelöst werden. Moleküle aus der Schmelze lagern sich an dem Kristallkeim an und die Kristallisation breitet sich dann durch den gesamten Stoff aus. Bei diesem Prozess kristallisiert genau so viel der Schmelze, dass die frei werdende Übergangsenthalpie genau ausreicht, um die Mischung aus Schmelze und Kristall wieder auf die Schmelztemperatur des Stoffes zu erwärmen [16], [21].

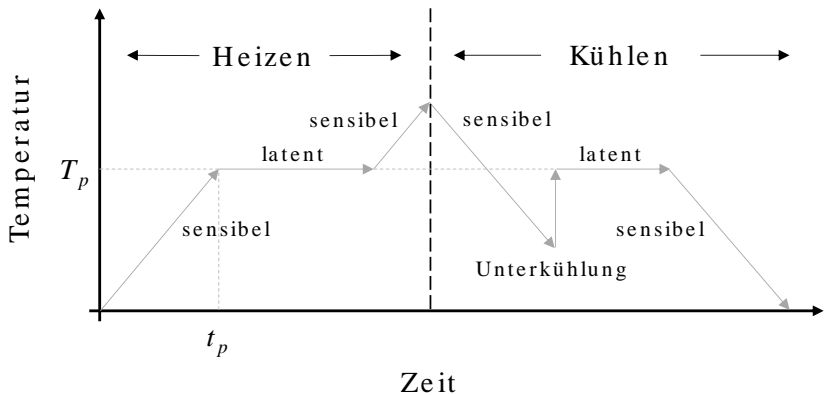


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Temperaturänderung während der Heiz- und der Kühlphase von PCM mit Unterkühlung, vgl. [16].

### 2.2.2.1 Paraffinwachse als PCM

Der Name Paraffin ist auf die Reaktionsträgheit der Stoffe zurückzuführen und wird vom lateinischen *parum affinis* (geringe Reaktionsneigung) abgeleitet [19]. Die Langlebigkeit der Paraffine wird durch die Reaktionsträgheit und somit durch die Verträglichkeit mit anderen Stoffen verbessert. Die am häufigsten verwendeten organischen PCM sind Paraffine. Paraffin ist ein technischer Name für ein Alkan, wird aber oft speziell für lineare Alkane mit der allgemeinen Summenformel  $C_nH_{2n+2}$ , dargestellt. Bezüglich des chemischen Aufbaus gilt es lineare Alkane (n-Paraffine) und deren mögliche Isomere zu unterscheiden. Isomere werden durch die gleiche Summenformel ausgerückt, weisen jedoch in ihrem Aufbau Verzweigungen auf. Aufgrund der untergeordneten Rolle der Isomere in der Natur und in der praktischen Chemie werden nachfolgend lediglich die n-Paraffine betrachtet [16].

Paraffinwachse oder Alkane bestehen aus gesättigten Kohlenwasserstoff-Gruppen. Vergleicht man die Schmelztemperaturen verschiedener n-Alkane, wird deutlich, dass mit zunehmender Kettenlänge auch der Schmelzpunkt erhöht wird [16]. Die Schmelztemperatur wird vor allem

durch die Wirkung der Van-der-Waals-Kräfte zwischen den einzelnen geraden Ketten beeinflusst. Van-der-Waals-Kräfte beschreiben intramolekulare Wechselwirkungen, in Abhängigkeit der Verteilungswahrscheinlichkeit über einen gewissen Zeitraum hinweg. Damit bilden sich temporäre Ladungsunterschiede  $\delta^-$  und  $\delta^+$ . Aufgrund der Ladungsunterschiede der Atome ziehen sich Moleküle untereinander an (Abbildung 7 a). Bei Alkanen steigt mit zunehmender Kettenlänge der Einfluss dieser Bindungskräfte, wodurch sich der Schmelzpunkt des Materials erhöht (Abbildung 7 b). Durch die Mischung von reinen Paraffinen unterschiedlicher Kettenlänge können Schmelztemperaturen in einem Bereich von ca. 0 °C bis 200 °C erreicht werden [16]. Die Schmelzenthalpie baupraktischer Paraffine liegt zwischen ca. 120 kJ/kg und 250 kJ/kg [18], [22].

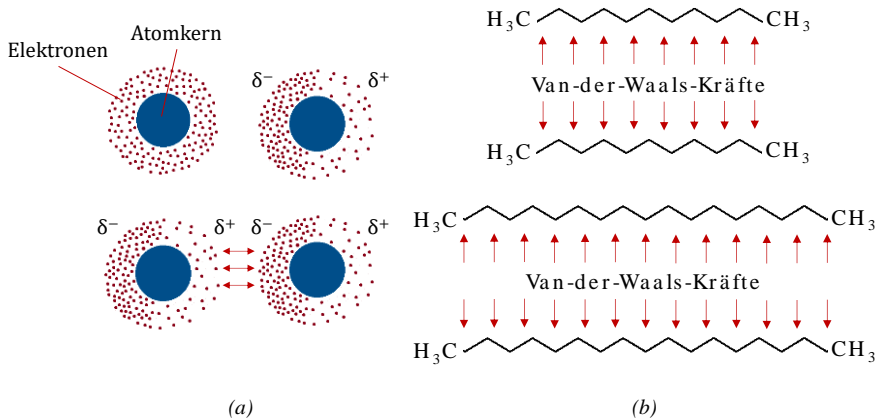


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Van-der-Waals-Kräfte (a) und deren Wirkung bei n-Alkanen (b).

Durch die Mischung verschiedener reiner Alkane können je nach Anwendungsfall vorbestimmte Phasenwechselbereiche (Temperaturbereiche) erreicht werden. In Abbildung 8 ist beispielhaft das Phasendiagramm des binären Systems von Tetradekan und Hexadecan nach [23] abgebildet. Das Binärsystem bildet eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen. Die obere schwarze Kurve beschreibt die Liquidus- oder Kristallisationskurve und die untere graue Kurve die Solidus- oder Schmelzkurve. Jedes System, das durch einen Punkt oberhalb des Liquidus repräsentiert wird, ist vollständig geschmolzen, und jeder Punkt unterhalb des Solidus stellt eine vollständig erstarrte Masse dar. Ein Punkt innerhalb des von der Liquidus- und Soliduskurve eingeschlossenen Bereichs zeigt eine Gleichgewichtsmischung aus flüssiger und fester Phase an. Aus Abbildung 8 lässt sich der Phasenübergang beim Abkühlen eines gegebenen Gemisches wie folgt verfolgen. Wenn eine homogene Flüssigkeit, dargestellt durch den Punkt A mit der zugehörigen Zusammensetzung, langsam abgekühlt wird, beginnt sie zu kristallisieren, wenn die Temperatur  $\theta_i$  erreicht ist. Die Temperatur  $\theta_i$  ist der Anfangsgefrierpunkt der homogenen Flüssigkeit. Wenn die Temperatur weiter abgesenkt wird, lagern sich weitere Kristalle ab. Während der Erstarrung ändert sich die Festphasenzusammensetzung.

zung sukzessive. Wenn die Temperatur auf  $\theta_2$  gesenkt wird, verfestigt sich das System vollständig. Die Gesamtzusammensetzung des festen Systems bei einer bestimmten Temperatur, die durch den Punkt B repräsentiert wird, ist die gleiche wie die der ursprünglichen homogenen Schmelze. Der Temperaturbereich zwischen  $\theta_1$  und  $\theta_2$  ist der Phasenübergangsbereich der homogenen Flüssigkeit mit der jeweils zugehörigen Zusammensetzung [23].

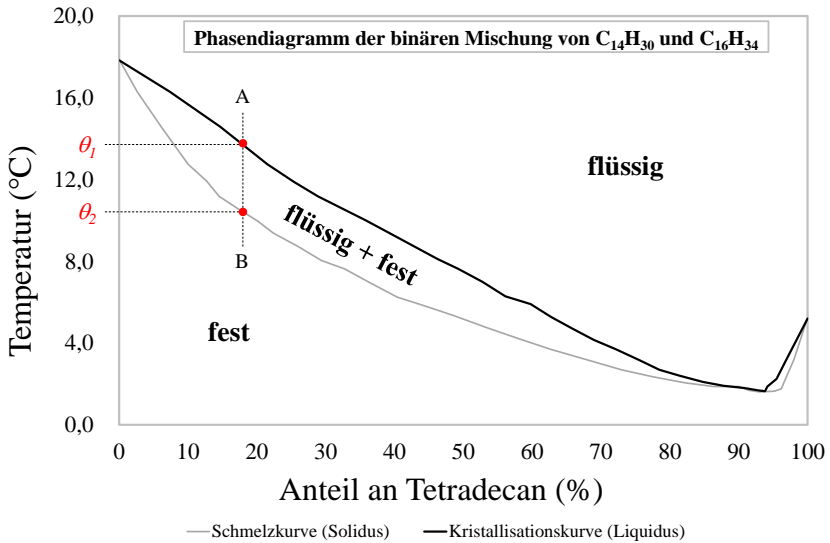


Abbildung 8: Phasendiagramm der binären Mischung von Tetradecan und Hexadecan [23].

Ferner ist in Abbildung 9 ein Phasendiagramm typischer gerader n-Alkane am Beispiel von n-Tetracosan, n-Octadecan und n-Dodecan, ausgedrückt in der Temperatur über den Druck, nach [24] dargestellt. Mit steigendem Druck steigt auch die Schmelztemperatur des jeweiligen reinen n-Alkans mit  $\partial\theta/\partial P > 0$  und  $\partial\theta^2/\partial P^2 < 0$  [24]. Ein Stoff in flüssiger Phase hat meist eine geringere Dichte als in der festen Phase. Bei einer Druckerhöhung nehmen die chemischen Potentiale von zwei im Gleichgewicht stehenden Phasen zu. Ein größeres molares Volumen der Flüssigkeit im Vergleich zum molaren Volumen des Feststoffs, sorgt zum verstärkten Anstieg des chemischen Potentials der flüssigen Phase. Entsprechend bewirkt dieser Sachverhalt eine Schmelztemperaturerhöhung bei steigendem Druck [25].

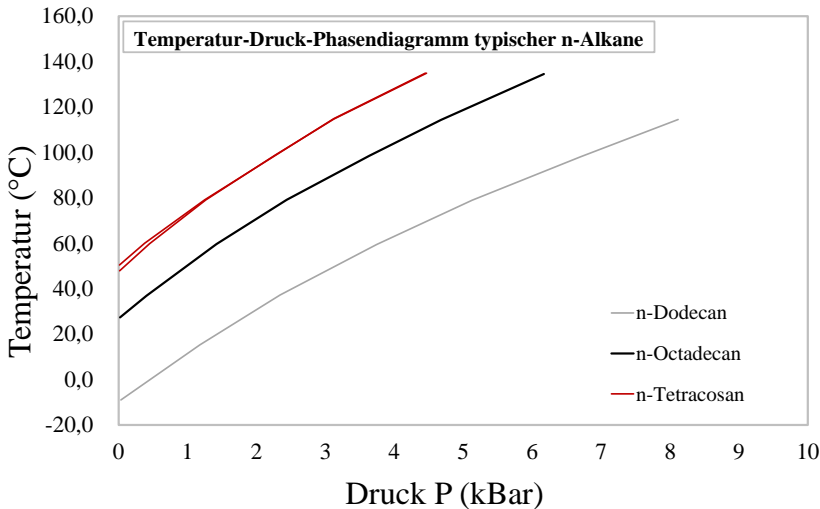


Abbildung 9: Temperatur-Druck-Phasendiagramm der geraden n-Alkane: n-Dodecan, n-Octadecan und n-Tetracosan [24].

#### 2.2.2.2 Bio-basierte PCM

Da Paraffine meist aus Erdöl hergestellt werden, wird nach ökologisch vorteilhafteren Produkten gesucht. Unter den sogenannten BIO-Based-PCM werden z. B. Fettsäuren oder Zuckeralkohole verstanden. Fettsäuren liegen mit einer möglichen Enthalpie von 120 bis 220 kJ/kg in einem vergleichbaren Bereich wie Paraffine. Chemisch setzen sich die Fettsäuren aus Kohlenwasserstoff-Gruppen und mindestens einer angedockten Karboxylgruppe  $COOH$  zusammen. Fettsäuren können nach der Summenformel  $CH_3(CH_2)_{2n}COOH$  allgemein charakterisiert werden. Analog zu den Paraffinen steigt deren Schmelztemperatur mit steigender Kettenlänge. Fettsäuren weisen nur geringe Unterkühlungseffekte auf und besitzen eine niedrige Wärmeleitfähigkeit. Ein Unterschied zu Paraffinen ist in der Verträglichkeit von Fettsäuren mit Metallen zu erwarten, wie Experimente nach [26] zeigen. Dies ist auf die Reaktivität der Säuren zurückzuführen. Verschiedene Fettsäuren können auch gemischt werden, um PCM mit unterschiedlichen Schmelztemperaturen als die reinen Fettsäuren zu gestalten [16].

Zuckeralkohole beschreiben hydrierte Formen von Kohlenhydraten. Sie setzen sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Hydroxylgruppen zusammen. Die allgemeine chemische Struktur von Zuckeralkoholen lässt sich mit der Summenformel  $HOCH_2[CH(OH)]_nCH_2OH$  beschreiben. Je nach Ausrichtung der  $OH$ -Gruppen ergeben sich unterschiedliche Formen. Schmelztemperaturen von Zuckeralkoholen liegen im Bereich von 90 °C bis 200 °C und ihre massenspezifische Schmelzenthalpie ist mit ca. 180 kJ/kg bis 350 kJ/kg in den meisten Fällen ver-

gleichsweise hoch. Darüber hinaus ist auch ihre Dichte hoch, was zu einer sehr hohen volumenspezifischen Schmelzenthalpie führt. Im Gegensatz zu vielen anderen organischen Materialien weisen Zuckeralkohole jedoch gewisse Unterkühlungseffekte auf [16].

Zu Gunsten einer nachhaltigen und damit umweltfreundlichen Entwicklung, werden diese Materialien in der Forschung weiter betrachtet.

### 2.2.3 Anwendungsbereiche von PCM im Bauwesen

Ein großer Anwendungsbereich von PCM ist deren Nutzung zur Verbesserung des thermischen Komforts in Gebäuden. Für die Anwendung von PCM als Wärmespeicher ist eine geeignete Konfektionierung, beispielsweise die Wahl der Einbringungsart sowie des Schmelzbereichs, von hoher Bedeutung, um einen effektiven Wärmeaustausch zu ermöglichen. Ein wichtiger Aspekt bei Betrachtung von PCM-basierten Wärmespeichern ist die Be- und Entladung. Die PCM müssen so eingebracht werden, dass es möglich ist sie schnell zu aktivieren und somit Energie zu speichern oder abzurufen [15], [16].

Die Energieeinsparung durch PCM dient vor allem dem „Puffern“ von Temperaturzyklen in Gebäuden. Spitzenwerte werden vermieden und somit die Möglichkeit geschaffen technische Geräte auf eine geringere Last auszulegen und Energie einzusparen. Im Sommerfall wird die über den Tag eingespeicherte Energie durch die Lüftung mit kühler Nachtluft phasenverschoben wieder abgegeben und die Bauteile für den Tag heruntertemperiert. Durch die PCM wird demnach die Wärmekapazität des Gebäudes erhöht. In Gebäuden werden PCM vor allem durch Integration in die Gebäudestruktur, wie z. B. Wand, Decke, die Einbringung in andere Gebäude-Komponenten, wie z. B. Fassadenelemente und durch den Einsatz in separaten Wärme- und Kältespeichern genutzt. Hierbei lassen sich passive Systeme ohne zusätzliche aktive technische Komponenten und aktive Systeme durch z. B. Einsatz von Pumpen oder Lüftern unterscheiden. Aktive Systeme, wie separate Speicher, können auf Abruf Energie bereitstellen. Werden PCM in die Gebäudestruktur eingebracht, ist vor allem der Temperaturbereich von 21 bis 26 °C interessant, da die Raumtemperatur aufgrund der Behaglichkeit nicht über 26 °C steigen sollte. Bei der Anwendung von Speichern sind andere Temperaturbereiche relevant. Beispiele zur Nutzung der PCM außerhalb der Gebäudestruktur sind Eisspeicher oder die Einbindung in luftführende Heiz- und Kühlsysteme [27].

Gerade die Leichtbauweise profitiert aufgrund der geringen Wärmekapazität deren Gebäudestruktur am Meisten durch den Einsatz von PCM. Die Funktion als passiver Speicher, kann nur durch ausreichende Unterschiede zwischen der Tages- und Nachtbelastung, voll ausgeübt werden. Dies liegt daran, dass im Sommerfall die tagsüber aufgenommene Wärme durch Nachtauskühlung wieder abgegeben werden muss, um von Tag zu Tag keine steigende Aufheizung des Raumes zu gewährleisten. Somit werden PCM überwiegend in Nichtwohngebäuden eingesetzt, da hier die Tag-/Nachtlastprofile stärker schwanken. Zur Aktivierung des Speichers und Steigerung der Behaglichkeit ist eine Anwendung im Innenbereich, im Vergleich zum Außenputz oder Mauerwerk, am sinnvollsten [27].

Zur Umsetzung dieser Methodik sind diverse Produkte am Markt erhältlich. Bei der Anwendung ist jedoch zu beachten, dass konventionelle Wärmeschutzmaßnahmen durch Verschattung, energiesparende Geräte, Belüftung und vorhandene thermische Speichermassen dem Einsatz von PCM vorzuziehen sind. Auf dem Markt werden verschiedene PCM-integrierende Produkte wie Gipskartonplatten, Lehmbaumstoffe, Mauerwerkssteine oder Putzsysteme angeboten. Die Einbringung erfolgt hier meist mit PCM-Mikrokapseln. Hierbei ist das Produkt *Micronal* von BASF mit einer durchschnittlichen Kapselgröße zwischen 2 und 10  $\mu\text{m}$  sowie dessen sprühgetrocknetes Pulver der Marktführer. Neben dem Einsatz von PCM-Baustoffen zur passiven Kühlung, können PCM Systeme beispielhaft in aktiven Kühldecken realisiert oder PCM in der Gebäudetechnik integriert werden [16], [27].

Die Wirksamkeit der Systeme wurde in verschiedenen Studien analysiert. Eine erfolgreiche Umsetzung ist jedoch stark von der Nachtauskühlung abhängig, da eine unvollständige Regeneration des Wärmespeichers in der Nacht problematisch sein kann. Durch Verwendung von PCM Systemen in aktiv durchströmten Bauteilen kann der Wärmeübergang verbessert und eine Unabhängigkeit von der Nachtlufttemperatur erreicht werden. Das Entkoppeln von Kälteerzeugung und Kältebedarf, ermöglicht die Verschiebung der aktiven Kühlung vom Tag in die Nacht und reduziert somit den Aufwand für die Kälteerzeugung. Als weitere Anwendung können PCM in die Gebäudetechnik integriert werden. Beispielhaft kann ein PCM-Speicher in netzreaktiven Gebäuden genutzt werden, um die Kälte- und Wärmerzeugung vom Gebäudebedarf abzukoppeln und diese somit konstant betreiben zu können sowie ggf. überschüssige Energie ins Netz einzuspeisen. Ein anderer Ansatz ist ein luftdurchströmter zentraler Latentwärmespeicher, welcher die Luft zur Gebäudeklimatisierung durch Anordnung im Zuluftsystem temperiert [16], [27].

Die seit über 10 Jahren verfügbaren Produkte auf dem Markt werden bisher nur wenig angenommen und nur vereinzelt in Projekten umgesetzt. Hohe Kosten, in Kombination mit mangelnden Fördermöglichkeiten durch Nichtberücksichtigung in der Energieeinsparverordnung, wirken sich negativ auf eine Verbreitung der PCM am Markt aus. Eine weitere Hürde stellt die Komplexität der Integration von PCM in Gebäuden dar. Hier spielt zum einen die Vereinheitlichung der Messsysteme und somit belastbare Materialparameter eine große Rolle. Unter dem Gütezeichen *RAL GZ 896* [28] sollen mit dem Zusammenschluss internationaler Firmen vereinheitlichte Messverfahren und Systeme festgeschrieben werden. Auch die 2016 veröffentlichte *VDI-Richtlinie 2164: PCM-Energiespeichersysteme in der Gebäudetechnik* [29] zur Darlegung der Grundlagen, Auslegung von PCM-Energiespeichersystemen und deren Leistungsbestimmung für ausgewählte Systeme ist ein wichtiger Schritt zur Anwendungssteigerung. Die geringe Anwendung ist oft auf fehlende Langzeiterfahrung der Systeme begründet, weshalb durchgeführte Projekte evaluiert werden sollten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Latentwärmespeicher für Kühlapplikationen in Gebäuden bereits vielfältig möglich, technisch weit entwickelt und erprobt sind. Durch die Veröffentlichung der VDI Richtlinie 2164 [29] wird die Planungssicherheit für Planer und Architekten beim Einsatz latenter Wärmespeicher in Gebäuden erhöht. Zudem werden Vermarktungshemmnisse durch weitere aktuelle Projekte abgebaut. Allerdings bleibt die technische Umsetzung in Gebäuden weiterhin eine große Herausforderung. Aktuell liegt der Entwicklungsschwerpunkt vermehrt auf Speichern für Systeme der technischen Gebäudeausrüstung.

### 2.2.3.1 *PCM in Beton und anderen zementgebundenen Baustoffsystemen*

Im letzten Jahrhundert hat sich die Verwendung von Beton als eines der Hauptbaumaterialien entwickelt. Innovationen in der Betonindustrie konzentrieren sich auf neue Produkte und neue Forschungsthemen, die Verbesserungen wie hohe Festigkeiten, hohe Effizienz und nachhaltige Systeme [30], [31]. Letzteres wurde stark von der Betonindustrie vorangetrieben, die sich einer neuen Herausforderung stellte, die ihr "graues" Image in ein "grüneres" und umweltfreundlicheres verwandeln sollte [32], [33]. Die moderne Betonindustrie muss sich mit ihrer ehrgeizigen Perspektive zur Reduzierung ihrer CO<sub>2</sub>-Emissionen und zur Steigerung ihrer Effizienz bei der Energienutzung auseinandersetzen [34].

Die Speicherung von Solar- und/oder Umweltwärme in Konstruktionen (Wände, Böden, Dächer usw.) von Mehrfamilien- oder Einfamilienhäusern stellte sich als vielversprechender Weg heraus, um tägliche Temperaturunterschiede auszugleichen und den Energiebedarf deutlich zu senken [35], [36]. Neben vielen anderen Lösungen macht die Integration von Phase Change Materials (PCM) in die offene Porosität von Betonen, für Anwendungen mit hoher Wärmespeicherdichte und moderaten Temperaturschwankungen, diese Herausforderungen realistisch und machbar [37], [38], [39]. Darüber hinaus kann man sagen, dass mikroverkapselte Phasenwechselmaterialien (MPCM) eine Reduzierung der Materialporosität ermöglichen, weil vermutlich MPCM-Partikel dazu neigen, die kleineren Mikroporen zu füllen [40], [41]. Die Verwendung von PCM in zementgebundenen Systemen ist ein sehr effizienter Weg zur Reduzierung des Energiebedarfs in modernen Gebäuden, da sie große Mengen an Wärmeenergie bei nahezu konstanter Temperatur aufnehmen und abgeben können [42], [43].

PCM, eingebettet in zementbasierten porösen Verbundwerkstoffen und verwendet für passive Wärmespeicherung in der Bauanwendung, zeichnen sich durch eine Schmelztemperatur aus, die zwischen 18/19 °C und 24/25 °C variiert. Dieser Bereich entspricht weitgehend dem Standardtemperaturbereich für einen komfortablen Lebensstandard [18], [44].

Paraffinwachse sind bisher die am häufigsten eingesetzten PCM für baustoffintegrierte Bauanwendungen. Sie zeichnen sich durch einen sehr großen spezifischen Latentwärmespeicher aus, weisen aber auch einige vorteilhafte Eigenschaften wie geringe oder keine Unterkühlung, keinen unangenehmen Geruch, Ungiftigkeit, niedrigen Dampfdruck, Verträglichkeit mit Zementpasten und Mörteln, gute schallthermisch-chemische Stabilität und anpassbare Phasenwechseltemperaturen auf. Einer der kritischsten Mängel von Paraffin PCM ist jedoch seine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit, die die Geschwindigkeit reduziert, mit der die Wärme während der Transformation der Schmelz-/Verfestigungsphase Wärme gespeichert und/oder abgegeben werden kann [45].

In diesem Zusammenhang beschreibt Dakhli et al. [46], dass die Wärmeleitfähigkeit bei steigendem PCM-Gehalt in Zementleimen abnimmt. Die Wärmeleitfähigkeit von reinem Zement (0% PCM-Integration) beträgt in [46] 0,7 W/mK. Bei einer Integration von 10 Vol.-% des PCM in Zementleim, sinkt die Wärmeleitfähigkeit auf 0,6 W/mK. Mit 20% PCM-Integration nimmt die Wärmeleitfähigkeit bis auf 0,56 W/mK weiter ab. Bei 30% PCM beträgt der Wert 0,53 W/mK. Es wurde bereits eine Vielzahl von Forschungen durchgeführt, die aus experi-



menteller Sicht die hygrothermisch-chemisch-mechanischen Eigenschaften von zementbasierten Materialien mit Paraffin-PCM in mehreren Anwendungsbereichen untersuchten [47], [48], [49].

Erwähnenswert ist auch, dass diese Materialien in Bau- und Gebäudeanwendungen noch eine geringe Wirtschaftlichkeit aufweisen. Sie gelten immer noch als zu teuer, weshalb die entsprechenden Anwendungen weder sehr beliebt noch weit verbreitet sind. Es wird jedoch erwartet, dass sich dieser Trend in naher Zukunft ändern wird, wenn mehr Erkenntnisse über die Charakterisierung und die Konstruktionsregeln von zementgebundenen Verbundwerkstoffen mit MPCM verfügbar sein werden.

## 2.3 Thermische Analyse von Phasenwechselmaterialien

Die Bemessung von Latentwärmespeichersystemen im Hinblick auf die praktische Anwendung von PCM-Technologien erfordert effektive und zuverlässige Methoden zur thermischen Charakterisierung von Phasenwechselmaterialien. Die korrekte Bestimmung der thermischen Eigenschaften und die Kenntnis über die Genauigkeit der bestimmten thermischen Materialkennwerte sind entscheidend für die Bemessung einer Konstruktion, die PCM als latentes Wärmespeichermaterial beinhaltet [50].

### 2.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die Dynamische Differentialkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist eine gängige Methode, die weit verbreitet ist, um PCM zu charakterisieren, thermische Eigenschaften (hauptsächlich in Bezug auf Übergangstemperatur, Enthalpie und spezifische Wärme) zu bestimmen und die Stabilität des PCM durch Schmelz- und Verfestigungszyklen zu bewerten [21], [51]. DSC-Messungen (Heizen und Kühlen) sind charakterisiert durch eine höhere Geschwindigkeit als reale Anwendungen und werden aus kleinen Massen von Materialien und Komponenten (weniger als 90 mg) gewonnen, denen die Repräsentativität der Proben um ein Vielfaches fehlt [52], [53]. Daraus folgt, dass DSC-Messungen durch Erwärmungs-/Kühlrateneffekte beeinflusst werden können, die hauptsächlich eine Verschiebung der Phasenwechseltemperatur und auch eine nicht-realistische Form des Wärmekapazitäts- und Enthalpieverhaltens in den latenten Reaktionen bewirken [54]. Daher hängen die DSC-Testergebnisse von vielen Faktoren wie Probenvorbereitung, Definition der geeigneten Heiz-/Kühlrate (bezogen auf die Probenmasse), thermisches Gleichgewicht in den Proben, korrekte Kalibrierung des Versuchsaufbaus und vielen anderen Faktoren ab, die standardisiert werden sollten, um vergleichbare und objektive Ergebnisse in verschiedenen Tests und Umgebungen zu erzielen [55].

In diesem Zusammenhang zeigte bereits Hiebler [21], dass das DSC-Verfahren mit üblicher dynamischer Scanning-Methode für die Vermessung des Enthalpie-Temperatur-Verlaufs von PCM nur bedingt geeignet ist. Die Eindringgeschwindigkeit der Phasenfront beim Aufheizen/Abkühlen eines PCM wird vom Verhältnis der Enthalpieänderung zur Wärmeleitfähigkeit  $\Delta H/\Delta \lambda$  bestimmt. Je größer dieses Verhältnis ist, desto langsamer dringt die Phasenfront in

das PCM ein und desto größer ist der auftretende Temperaturgradient über die Probe hinweg. Bei PCM ist dieses Verhältnis extrem groß. Bis zur Erreichung eines Temperaturgleichgewichts dauert es bei der Vermessung einer PCM-Probe während des Schmelzbereiches im Vergleich zu anderen Materialien extrem lange. Es treten sehr große Temperaturunterschiede in der Probe auf. Demnach bestimmt die Heiz-/Kühlrate signifikant den Enthalpie-Temperatur-Verlauf, wodurch eine klare Definition der Schmelz-/Kristallisationstemperatur nicht möglich ist [21].

Dagegen können mit der „Isotherme-Stufen-Methode“ höhere Genauigkeiten erreicht werden. Das DSC-Verfahren unterliegt jedoch einer wesentlichen Einschränkung. Es ist aufgrund der kleinen Probenmengen nur für die Vermessung homogener PCM geeignet, bei denen es möglich ist repräsentative Proben in dieser Größe zu nehmen. Zudem werden Effekte wie z. B. Unterkühlung oder Separationserscheinungen bei den verwendeten geringen Probenmengen nicht repräsentativ für das Material wiedergegeben [21].

Mit Erscheinen der *RAL GZ 896* [28] und dem Standard zur dynamischen Messung reiner Phasenwechselmaterialien der International Energy Agency (IEA) [56] wurden erste funktionale Ansätze zur Standardisierung geeigneter Messmethoden veröffentlicht. Mit Anwendung des IEA Standards können die unter [21] erwähnten Einflüsse der Heiz- und Kühlrate, Materialart und Geräteart bei der dynamischen Messung kontrolliert werden und eine probenspezifische sowie hinreichend genaue Heiz-/Kühlrate bestimmt werden. Grundsätzlich stellt die Entwicklung einer geeigneten Methodik weiterhin ein zentrales Thema in diesem Bereich dar, um die Genauigkeit der Messungen zu verbessern und Messfehler vernachlässigbar zu machen [57].

### 2.3.2 *T-History-Methode*

Eine alternative Methode zur Überwindung von Einschränkungen des DSC-Verfahrens (kleine Probenmenge, Masseneinfluss auf TES, Heizrateneffekte) ist die T-History-Methode (THM). Die Methode wurde ursprünglich von Yinping und Yi [58] entwickelt und basierte auf der Aufzeichnung von Temperaturentwicklungen über die Zeit innerhalb einer PCM-Probe und eines bekannten Referenzmaterials, meist Wasser. Die THM ermöglicht es, die Wärmekapazität, die Enthalpie und die Phasenwechseltemperaturen einfach zu bewerten. Die Genauigkeit und Robustheit dieser Methode wurde von vielen Forschern bewertet [59], [60], [61]. Daraus geht hervor, dass die THM für unterschiedliche Anwendungssituationen mehrfach angepasst wurde. Nach Badenhorst und Cabeza [61] kann die THM in drei wesentliche Verfahren unterteilt werden.

1. Verfahren, die davon ausgehen, dass der konvektive Wärmeübergangskoeffizient für Probe und Referenz bei gleicher Temperatur gleich ist.
2. Verfahren, die davon ausgehen, dass der konvektive Wärmeübergangskoeffizient für Probe und Referenz zum gleichen Zeitpunkt gleich ist, beginnend mit dem Start des Experiments.

3. Verfahren, die davon ausgehen, dass der konvektive Wärmeübergangskoeffizient vernachlässigbar ist. Dies kann unter der Annahme erreicht werden, dass der dominante thermische Widerstand im System durch Wärmeleitung geprägt ist.

Wärmeübergangskoeffizienten sind messtechnisch sehr schwer zu kontrollieren und können bei der THM zu signifikanten Messungenauigkeiten führen. Dieses Problem kann durch das dritte Verfahren gelöst werden. In diesem Fall ist das Messsystem so konzipiert, dass die Wärmeleitung der dominante thermische Übertragungsmechanismus im System ist, wodurch jegliche Unsicherheit im Zusammenhang mit konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten beseitigt wird. Darüber hinaus kann das System vollständig analytisch analysiert werden, so dass die gleichzeitige Referenzprobe nicht erforderlich, sondern komplementär ist. Daher wird empfohlen, dass sich die zukünftigen Bemühungen auf die Entwicklung der dritten Klasse von T-History-Methodensystemen konzentrieren. Zusätzliche Forschungsaktivitäten sollten unternommen werden, um die erreichten Wärmeleitungsverluste in dieser Konfiguration durch den Einsatz von Wärmestromsensoren zur physikalischen Messung dieser Werte zu überprüfen. Auf diese Weise können alle Faktoren berücksichtigt und das analytische Modell der Methode vollständig verifiziert werden [61]. Hong et al. [62] überprüften des Weiteren die Genauigkeit eines modifizierten THM bei der Messung mehrerer PCM mit unterschiedlichen Gefriermustern. Eine verbesserte Messtechnik der THM wurde von Stankovic und Kyriacou entwickelt [63]. Ein Verfahren zur numerischen Korrektur des Enthalpie-Temperatur-Verhaltens von PCM aus dem THM wurde von Tan et al. [64] entwickelt. Ferner wurde ein kritischer Vergleich zwischen DSC und THM von Rathbeger et al. durchgeführt [65]. Die Autoren kamen hauptsächlich zu der Erkenntnis, dass der entscheidende Unterschied zwischen beiden Methoden durch die Stichprobengröße, das untersuchte Material und das Temperaturprofil, dem sie ausgesetzt sind, dargestellt wird. THM-Proben sind viel größer als DSC-Proben (ca. 1000-mal) und es werden konstante Heiz- und/oder Kühltemperaturen angewendet. Die Auswirkungen, die bei DSC Messungen auftretender kritischer Heiz-/Kühlraten Effekte, können mit der THM minimiert werden. Dementsprechend wird die Messung von Proben mit geringer Wärmeleitfähigkeit möglich. Außerdem überwindet die THM Probleme mit nicht repräsentativen Probengrößen. Der einzige Nachteil der THM ist, dass die Genauigkeit der Ergebnisse stark von den Messlaborverfahren und modifizierten Kalorimetern abhängt. Aus diesem Grund können die Messungen aus verschiedenen Laboren sehr unterschiedlich und oftmals nicht untereinander vergleichbar sein [66].

## 2.4 Modellierung der latenten Wärmespeicherung

Folgend soll der Entwicklungsstand der analytischen und numerischen Ansätze zur Modellierung des thermischen Verhaltens und der Wärmeaufnahme sowie -abgabe von latenten Wärmespeichermaterialien, im Speziellen von Phasenwechselmaterialien in zementösen Materialien, dargelegt werden.

Zur Abschätzung der eintretenden Effekte durch die Integration von verschiedenartigen sowie von variablen Mengen an PCM in eine Baustoffmatrix, ist es notwendig, computergestützte

Simulationen zu entwickeln, um teure zeitaufwendige Messungen zu vermeiden. Diese Modelle müssen an realen Versuchsreihen erprobt, verbessert und validiert werden und können danach zur Abschätzung der thermischen Wirksamkeit solcher Materialien eingesetzt werden. Es können somit verschiedene Parameter variiert und deren Auswirkung beobachtet werden, ohne lange Versuchsreihen durchführen zu müssen. Da nicht nur ein sensibler Speicheranteil, sondern auch ein latenter Teil eingeht, muss dieser Phasenwechsel abgebildet werden. Durch die Komplexität ergeben sich verschiedene Ansätze.

Die Beschreibung des thermischen Verhaltens eines Körpers mit der Zeit geschieht über die zeitliche Änderung seines Temperaturfeldes  $T(x,y,z,t)$  bzw.  $T(\vec{r},t)$ . Dies kann durch Lösung der Wärmeleitungsgleichung nach Fourier geschehen [19].

Wärmeleitungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(\vec{r}, t) = \frac{\lambda}{\rho \cdot c} \Delta T(\vec{r}, t) \quad (13)$$

#### 2.4.1 Stefan Problem

Zur Modellierung eines Phasenwechsels, muss die Beschreibung der Wärmeleitung angepasst werden. *J. Stefan* widmete sich diesem Problem und erweiterte Gleichung Gl. (13) im Jahre 1889 für Phasenwechselmaterialien [67]. Das sogenannte *Stefan Problem* geht bei einem Phasenwechselmaterial im Schmelzbereich von zwei verschiedenen Bereichen im Material aus. Zum einen die feste Phase unterhalb der Schmelztemperatur ( $\Omega_S$ ;  $T_S < T_m$ ) und zum anderen die flüssige Phase oberhalb der Schmelztemperatur ( $\Omega_L$ ;  $T_L > T_m$ ). Die zwei Phasen werden durch eine scharfe Oberflächenfront voneinander getrennt, welche als bewegliche Grenzschicht ( $\Gamma$ ) beschrieben werden kann. Das Temperaturfeld dieser Schnittstelle wird mit der Schmelztemperatur  $T_m$  gleichgesetzt werden (siehe Abbildung 8) [68].

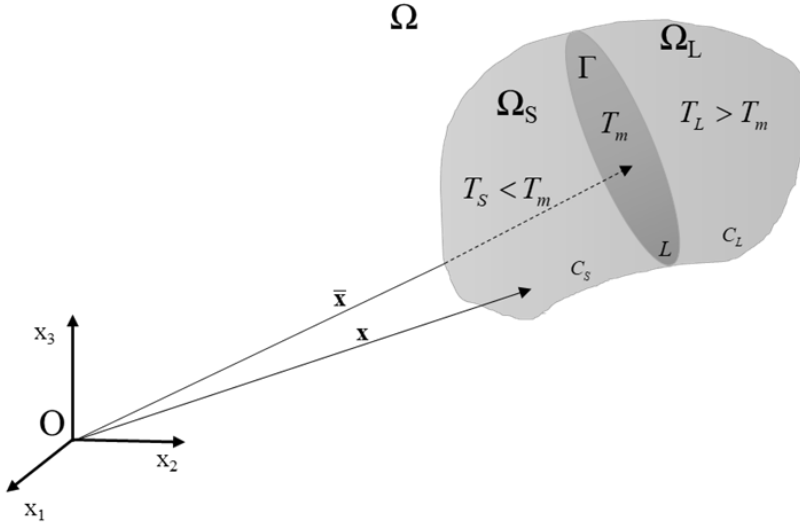


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Stefan Problems [68].

Nach Anwendung des Stefan Problems auf die allgemeine Wärmeleitungsgleichung Gl. (13) ergeben sich für die feste- und flüssige Phase die Gleichungen Gl. (14) und Gl. (15). Dabei stellt  $\dot{q}$  eine volumetrische Wärmequelle oder -senke dar. Die flüssige Phase wird um einen Term für den konvektiven Wärmeübertrag, mit  $\vec{v}$  als Geschwindigkeit des Fluids, ergänzt. Zusätzlich stellt  $t$  die Zeitvariable dar, während  $\nabla$  und  $\nabla$  die tensoriellen Operatoren Divergenz und Gradient darstellen. [67], [68].

Mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_S = \lambda_S(T_S, x)$  und der Wärmekapazität  $C_S = C_S(T_S, x)$  in der festen Phase ergibt sich die Wärmeleitungsgleichung in der festen Phase zu:

$$\rho_s c_s \frac{\partial}{\partial t} T_s(\vec{r}, t) = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) + \dot{q}_s \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (14)$$

Analog zur festen Phase ergibt sich mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_L = \lambda_L(T_L, x)$  und der Wärmekapazität  $C_L = C_L(T_L, x)$  in der flüssigen Phase die Wärmeleitungsgleichung in der flüssigen Phase zu:

$$\rho_l c_l \left( \frac{\partial}{\partial t} T_l(\vec{r}, t) + \vec{v} \nabla T_l \right) = \nabla \cdot (\lambda_l \nabla T_l) + \dot{q}_l \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (15)$$

Wird die Betrachtung des *Stefan Problems* auf ein reines Wärmeleitungsproblem mit einer konstanten latenten Wärmekapazität pro Masseneinheit ( $L$ ), einer konkreten Schmelztempe-

ratur ( $T_m$ ), einer Grenzfläche ohne Dicke, ohne weicher Übergangszone sowie ohne Betrachtung möglicher Keimbildungs- und Unterkühlungseffekte reduziert, vereinfachen sich die Gleichungen und es kann eine Gleichung für das Wärmegleichgewicht an der Grenzschicht aufgestellt werden. Beispielhaft entfällt der Term zur konvektiven Wärmeübertragung in der flüssigen Phase. Die Dichte  $\rho$  wird bei nur geringfügigen Temperaturdifferenzen als konstant angesehen, hängt jedoch theoretisch von der betrachteten Position und dem dort herrschenden Temperaturfeld ab. Auch die Wärmeleitfähigkeiten und Wärmekapazitäten hängen demnach von der betrachteten Stelle ab. Die Variable  $n = n(\bar{x})$  stellt den Normaleneinheitsvektor auf der sich bewegenden Grenzschicht dar, wobei  $\frac{\partial \bar{x}}{\partial t}$  die Geschwindigkeit der Grenzschicht beschreibt [67], [68]. Nach Aufstellung des Wärmegleichgewichts an der Grenzschicht fest/flüssig, ergibt sich die Stefan Bedingung zu:

$$\lambda_s \nabla T_s \cdot \mathbf{n} - \lambda_l \nabla T_l \cdot \mathbf{n} = \rho L \frac{\partial \bar{x}}{\partial t} \cdot \mathbf{n} \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (16)$$

#### 2.4.2 Analytische Methoden

Es existieren verschiedene analytische Lösungsansätze für das Stefan Problem, in welchen die Wärmeleitung in der festen und flüssigen Phase sowie das Temperaturfeld eindimensional betrachtet werden [69], [70]. Diese Vorschläge befassen sich mit vereinfachten Lösungen für ein eindimensionales Modell zur analytischen Bestimmung des Temperaturfeldes von Feststoffen und Flüssigkeiten sowie der Fest-Flüssig-Grenzfläche während den Erstarrungs- und Schmelzprozessen, welche u.a. in den Arbeiten [71], [72], [73], [74], [75] und [76] beschrieben sind.

Durch die Erweiterung der Lösung von Stefan auf ein Zwei-Phasen-System gilt die Neumann-Methode als einfachste Lösung in einem rechtwinkligen Koordinatensystem. Hierfür wird die Annahme getroffen, dass sich die thermophysikalischen Eigenschaften konstant verhalten. Das PCM wird als Block betrachtet, welcher durch eine einseitige Wärmequelle aufgeschmolzen wird. Demnach wandert die Grenzschicht  $\Gamma$  zwischen der festen und der flüssigen Phase eindimensional unter konstanten Materialeigenschaften durch den Block vgl. [19].

Wärmeleitung der festen Phase (Neumann-Methode)

$$\frac{\partial}{\partial t} T_s(x, t) = \alpha_s \frac{\partial^2}{\partial x^2} T_s \quad \text{für } 0 < x < \Gamma(t) \quad (17)$$

Wärmeleitung der flüssigen Phase (Neumann-Methode)

$$\frac{\partial}{\partial t} T_l(x, t) = \alpha_l \frac{\partial^2}{\partial x^2} T_l \quad \text{für } \Gamma(t) < x \quad (18)$$

Die Position  $x(t)$  der Phasenwechselfront lässt sich nach dieser Betrachtung unter gewissen Start- und Randbedingungen, z. B. dass die Temperatur an der Grenzschicht gleich der Schmelztemperatur ist, genau bestimmen. Diese Lösung ist jedoch nur auf rechtwinklige Koordinatensysteme sowie für Materialien mit einem scharfen Phasenwechsel anwendbar [19], [68].

#### 2.4.3 Numerische Methoden

Werden die zuvor genannten Vereinfachungen wie im ursprünglichen *Stefan Problem* nicht getroffen, entstehen komplexere Modelle. Die in der Literatur empfohlene Betrachtung der weichen Übergangsphase zwischen fest und flüssig wird allerdings nicht von allen Modellen berücksichtigt. Die in der Literatur verfügbaren Ansätze führen zu einer expliziten Berücksichtigung der weichen Phasenübergangszone. Ein numerisches Strömungsmodell, auf Basis von Computational Fluid Dynamics (CFD), wurde von [77] zur Analyse der Phasenwechselmaterialien in Bauanwendungen vorgeschlagen, die drei Phasenzustände berücksichtigen, nämlich die feste Phase, die flüssige Phase und den Zustand des Phasenwechsels.

Die von Voller [78], [79] skizzierte Enthalpie-basierte Methode berücksichtigt das mögliche Auftreten von weichen Phasenübergangszonen der PCM. Diese Vorschläge wurden im allgemeinen Rahmen von Konvektions-/Diffusionsproblemen konzipiert und zeigen Kompatibilität, so dass sie in strömungsdynamischen Softwareprogrammen berücksichtigt werden können. Das gleiche Verfahren, das in der Literatur auch als Enthalpie-Porositätsansatz bekannt ist, wurde kürzlich von [80] für transiente numerische Simulationen von Schmelz-/Verfestigungsprozessen von Natriumnitrat ( $\text{NaNO}_3$ ) als Phasenwechselmaterial angewandt.

Zudem wird in einigen Ansätzen der Effekt der internen Luftporenbildung in verkapselten PCM mit einbezogen [81]. Oft wird die Einbeziehung von natürlicher Konvektion, neben der Wärmeleitung, als ein wichtiger Faktor zur Abbildung von Phasenänderungsprozessen bezeichnet. Zur Beschreibung des Konvektionszustands innerhalb einer transienten Analyse eines Schmelzprozesses von PCM dienen die sogenannten Navier-Stokes-Gleichungen, Kontinuitätsgleichungen und die Energiegleichung [82], [83]. Bei Betrachtung der Einbringung von PCM in einen zementösen Baustoff, kann bei dem verhältnismäßig geringen Anteil an PCM die Betrachtung auf die Wärmeleitung beschränkt werden. Durch die Nichtbetrachtung der natürlichen Konvektion in der weichen und flüssigen Phase, wird die Komplexität des Problems verringert [84], [85], [86].

Prinzipiell lassen sich die numerischen Werkzeuge zur Lösung des *Stefan Problems* in drei verschiedene Typen unterteilen:

- Das Festgitterverfahren (fixed grid method) fixiert ein Gitter räumlicher Knoten über die Zeit. Darauf aufbauend wird das Problem mit grundlegenden Hilfsformulierungen und Zustandsfunktionen untersucht, um die Phänomene des Phasenwechsels beim Erstarren und Schmelzen zu erfassen. Diese Modelle werden häufig verwendet und sind u. a. in [70], [87], [88], [89] zu finden.

- Bei der Gitterdeformationsmethode (deformed grid method) hingegen, können sich die Knoten des Gitters bewegen, um der Grenzflächenfront bei Schmelzen bzw. Erstarren zu folgen. Somit kann das Stefan Problem gelöst werden und die Stefan Bedingung durch die Beachtung der Bewegung der Grenzfläche einbezogen werden [90], [91].
- Die Ansätze der hybriden Fest-/Deformationsmethode (hybrid fixed/deformed method) koppeln Lösungen aus diskretisierten partiellen Differentialgleichungen, welche in einem „ghost fixed grid“, einem sogenannten virtuellen Festgitter, welches durch Ornungsschemen aus der deformierten Gittervorstellung ergänzt wird, gelöst werden [70], [73], [92].

Folgend werden die „fix grid“ Methode näher betrachtet und deren Gleichungen, numerische Lösungen sowie unterschiedliche Modellansätze aufgezeigt.

Das Festgitterverfahren gilt als einfachste Methode zur Lösung thermischer Problemstellungen bei Anwesenheit von Phasenwechselmaterialien, da sie den Wärmetransport in zementgebundenen Baustoffen auf die Wärmeleitung beschränkt. Dabei ist  $H$  die Enthalpie des Systems und  $\lambda = \lambda(T, x)$  beschreibt die Wärmeleitfähigkeit des Materials in Abhängigkeit der Temperatur  $T$  und der Position  $x$ . Der zusätzliche Wärmegewinn oder -verlust kann durch Einbezug eines Quellen- oder Senkenterms  $\dot{q}_v$  dargestellt werden. Die Grundgleichung des Wärmeleitproblems in Abhängig von der Temperatur kann mit Start- und den Dirichlet Gl. (21), Von Neumann Gl. (22) und Robin Gl. (23) Randbedingungen wie folgt definiert werden [68]:

$$\frac{\partial H_V}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \Delta T) + \dot{q}_v \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (19)$$

Startbedingung:

$$T(\mathbf{x}, t = 0) = T_0(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (20)$$

Randbedingungen:

$$T(\mathbf{x}, t) = T_D \quad \forall \mathbf{x} \in \Gamma_T \quad (21)$$

$$(\lambda \nabla T) \cdot \mathbf{n} = q \quad \forall \mathbf{x} \in \Gamma_q \quad (22)$$

$$(\lambda \nabla T) \cdot \mathbf{n} = h_k(T_\infty - T) \quad \forall \mathbf{x} \in \Gamma_c \quad (23)$$



Die Grenzen des Bereichs  $\Omega$  werden durch die jeweiligen Grenzschichten  $\Gamma_T, \Gamma_q$  und  $\Gamma_c$  definiert.  $T_D$  beschreibt die spezifische Temperatur an einer Körperoberfläche,  $q$  die Wärmestromdichte und  $h$  den Wärmeübergangskoeffizient für den konvektiven Wärmeübergang. Werden zwei oder drei Phasen betrachtet (flüssig, weich, fest) müssen weitere Randbedingungen (Stefan Bedingungen) festgelegt werden. An der Grenzschicht von zwei Phasen werden somit die Temperaturen der festen und der flüssigen Phase mit der fixen Schmelztemperatur gleichgesetzt. Insbesondere im Falle einer solchen isothermen Phasenänderung werden diese zusätzlichen Bedingungen durch Gl. (16) und die folgende Gl. (24) dargestellt [68]:

$$T_S(\mathbf{x} = \bar{\mathbf{x}}) = T_L(\mathbf{x} = \bar{\mathbf{x}}) = T_m \quad \forall \mathbf{x} \in \Gamma \quad (24)$$

Durch Einbeziehen der dritten weichen Phase müssen Bedingungen für die weiteren Grenzschichten aufgestellt werden. Eine Modellierung mit der „fixed grid“ Methode kann durch verschiedene Ansätze umgesetzt werden, welche sich grundsätzlich in drei Untermethoden einteilen lassen: die Enthalpie-basierte Methode (engl. Enthalpy-based Method, EM), die Methode der scheinbaren Wärmekapazität (engl. Apparent Calorific Capacity Method, ACCM) und die Wärmequellen Methode (engl. the Heat Source Method, HSM). Mit diesen Methoden kann die bewegte Front beim Schmelz- oder Erstarrungsvorgang bestimmt werden [68].

#### 2.4.3.1 Enthalpie-basierte Methode (Enthalpy-based Method, EM)

Die Enthalpie-basierte Methode befasst sich mit der Lösung des verbreiteten Phasenwechselproblems, durch direkte Lösung der oben genannten Gleichungen Gl (19) bis GL. (24). Die Methode geht von einer eindimensionalen Problemstellung aus und unterscheidet in den isothermen und den nicht-isothermen Phasenwechsel mit zusätzlicher weicher Phase (mushy). Die Enthalpie  $H_V$  eines Systems kann in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  wie folgt definiert werden [68]. Dabei ist  $\rho C(T)$  die volumetrische Wärmekapazität und  $T_{ref}$  eine Referenztemperatur.

$$H_V(T) = \int_{T_{ref}}^T \rho c(T) dT \quad (25)$$

Die Grenzen sind durch die vorherrschende Temperatur sowie eine Referenztemperatur festgelegt. Durch die verschiedenen Phasen ergeben sich für eine Anwendung von PCM nachfolgende Zusammenhänge [68].

$$H_V(T) = \begin{cases} \int_{T_{ref}}^T \rho c_s(T) dT, & T \leq T_m \text{ (fest)} \\ \int_{T_{ref}}^{T_m} \rho c_s(T) dT + \rho L + \int_{T_m}^T \rho c_l(T) dT, & T > T_m \text{ (flüssig)} \end{cases} \quad (26)$$

$$H_V(T) = \begin{cases} \int_{T_{ref}}^T \rho c_s(T) dT, & T \leq T_{sol} \text{ (fest)} \\ \int_{T_{ref}}^{T_{sol}} \rho c_s(T) dT + \rho L f(T), & T_{sol} < T \leq T_{liq} \text{ (weich)} \\ \int_{T_{ref}}^{T_{sol}} \rho c_s(T) dT + \rho L + \int_{T_m}^T \rho c_l(T) dT, & T > T_{liq} \text{ (flüssig)} \end{cases} \quad (27)$$

Ist die Temperatur gleich der Temperatur der fest-weichen Grenzschicht, wird die Funktion  $f(T) = 0$ , bei Gleichheit mit der Temperatur der weich-flüssigen Trennschicht wird sie 1. Die Energie, welche aufgebracht werden muss, um ein Volumenelement von der festen Phase komplett in die flüssige Phase zu bringen, wird als massenbezogene latente Wärmeenergie  $L$  bezeichnet. Werden eine konstante Wärmekapazität und ein linearer Verlauf der Funktion  $f(T)$  angenommen, vereinfachen sich die obigen Gleichungen zu Gl. (28) und Gl. (29) [68].

$$H_V(T) = \begin{cases} \rho c_s T, & T \leq T_m \text{ (fest)} \\ \rho(c_s T_m + L + c(T - T_m)), & T > T_m \text{ (flüssig)} \end{cases} \quad (28)$$

$$H_V = \begin{cases} \rho c_s T, & T \leq T_{sol} \text{ (fest)} \\ \rho(c_s T_{sol} + L \frac{T - T_{sol}}{T_{liq} - T_{ssol}}), & T_{sol} < T \leq T_{liq} \text{ (weich)} \\ \rho(c_s T_{sol} + L + c_l(T - T_{liq})), & T > T_{liq} \text{ (flüssig)} \end{cases} \quad (29)$$

Das Prinzip eines scharfen Phasenübergangs zwischen zwei Phasen und im Unterschied dazu der gezogene Wechsel über eine dritte weiche Phase sind in Abbildung 11 dargestellt. Die Abbildung unterliegt der Annahme der konstanten Wärmekapazität und des linearen Verlaufs der Funktion  $f(T)$  [68].

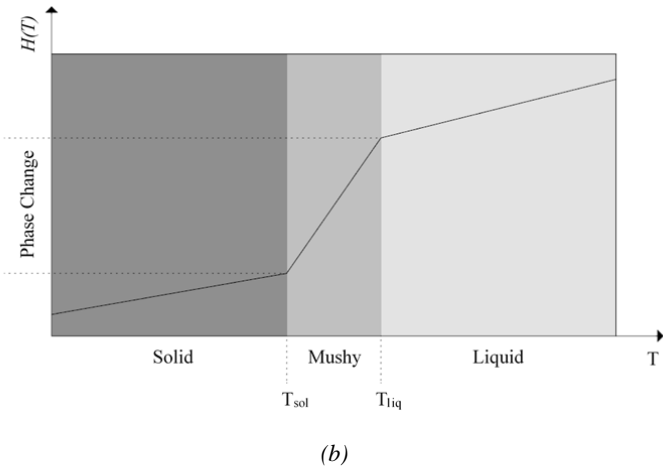
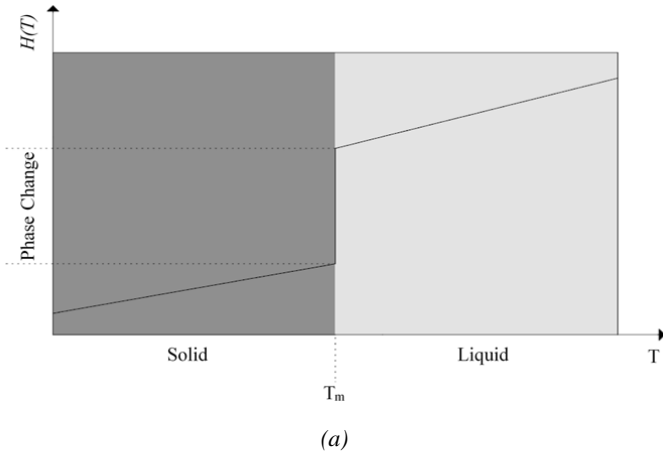


Abbildung 11: H-T Diagramm für konstante Enthalpie unter der Annahme linearer Teilfunktionen  $H(T)$ : (a) isothermer- und (b) nicht-isothermer Phasenwechsel [65].

Wie in [68] beschrieben, wird die Enthalpie-basierte Methode häufig zur Lösung von Diffusionsproblemen mit vorherrschenden Phasenwechseln eingesetzt. Der Ansatz wurde erstmals von Eyres et al. [87] vorgeschlagen. Eine eindimensionale implizite Schematisierung der Enthalpie für die Beschreibung der Verfestigung einer binären Legierung wurde von Voller [93] diskutiert. Der Autor schlug hauptsächlich eine Methodik zur Lösung eines eindimensionalen Problems mit einer isothermen Phasenänderung vor, wie in den Gleichungen Gl. (26) und Gl. (28) beschrieben. Anschließend wurde das Modell zur Lösung von Konvektions-/Diffusions-Phasenänderungsproblemen von Voller et al. [79], [94] erweitert und beschrieben. Eine de-

taillierte Diskussion über die Enthalpie-basierte Methode und deren Ableitung der scheinbaren Wärmekapazität sowie die quellenbasierte Methode wurde in [95] beschrieben. Im Rahmen der Enthalpie-basierten Methode wurde von [96] eine Finite-Elemente-basierte Formulierung zur Lösung gekoppelter nichtlinearer Wärmeleitungs-/Diffusionsprozesse, einschließlich Phasenänderungen, entwickelt. Darüber hinaus wurde von Costa et al. [97] eine vollständig implizite Finite-Differenz-Methode vorgeschlagen. Die Methode wurde für Wärmeleitung und Konvektion unter eindimensionalen Bedingungen validiert, während für einen zweidimensionalen Fall die gleichen Berechnungen nur für das Wärmeleitproblem durchgeführt wurden. Eine einfache eindimensionale rechnerische Modellierung der Wärmeleitung für einen isothermen Phasenwechsel von PCM, die in einzelnen rechteckigen und zylindrischen Behältern eingeschlossen sind, erfolgte durch [98]. Mit der Galerkin-Finite-Element-Methode lösten Bhattacharya et al. [99] Phasenwechselprobleme für reine Systeme sowie Systeme mit Phasen aus mehreren Komponenten. Unter Verwendung der Enthalpie-basierten Methode wurde dabei besonders auf die Rolle der weichen Übergangszone (mushy) geachtet. Ein iteratives Verfahren (Newton), um stationäre und transiente Probleme klassischer Finite-Differenzsysteme und Finite-Elemente-Verfahren zu lösen, wurde von Nedjar [100] vorgeschlagen. Handelsübliche Paraffinwachse, die in vertikalen und rechteckigen Behältern gelagert wurden, wurden mit einem eindimensionalen-Enthalpie-basierten Modell [101] simuliert, das zur Modellierung einer Wand verwendet wurde. Die Wand war auf einer Seite einer konstanten Heizrate ausgesetzt und auf der anderen Seite wirkte ein Luftstrom. Die Enthalpie-basierte Methode wurde von [102] auch zur Lösung des sogenannten Stefan-Problems verwendet. Hierbei wurden eine Randbedingung vom Neumann-Typ sowie eine Finite-Differenzen-Approximation angewandt.

Der Unterschied zwischen der Enthalpiemethode und dem Ansatz der effektiven Wärmekapazität (siehe Abschnitt 2.4.3.2) wurde von Lamberg et al. skizziert, die mehrere Validierungen der numerischen Werkzeuge mit dem kommerziellen Femlab/Comsol-Programm [103] erhielten. Eine leicht modifizierte Version der Enthalpiemethode wurde dann von Vyshak und Jilani vorgeschlagen [104]. In diesem Vorschlag wurde die Temperatur von der flüssigen Phase entkoppelt, wobei letztere explizit durch das derzeit bekannte Temperaturfeld aktualisiert wurde.

Für Gebäudeanwendungen mit PCM wurde in einigen Beispielen die Enthalpiebasierte Methode eingesetzt. Es kann erwähnt werden, dass sich die Studie von Izquierdo-Barrientos et al. [105] explizit mit der transienten Wärmeübertragung durch verschiedene Wände bzw. Schichten beschäftigt. Die Autoren entwickelten ein eindimensionales Modell zur instationären Wärmeleitung für typische winterliche und sommerliche Temperaturschwankungen. Der kommerziell erhältliche strömungstechnische Berechnungscode FLUENT, der auf der Enthalpie-basierten Methode gestützt ist, wurde von [106] und [107] zur Durchführung numerischer Studien für die thermische Leistungsfähigkeit von Gebäudewänden und -dächern mit integrierten PCM für Wohnanwendungen eingesetzt. Schließlich wurde kürzlich eine interessante numerische Studie, die auf der Enthalpie-Methode basiert, von Kumar et al. [108] in der Medizin eingesetzt. Insbesondere berichtete diese Arbeit über eine numerische Untersuchung eines Wärmeübertragungsprozesses mit Phasenwechsel an einer kryochirurgisch behandelten Lunge.

#### 2.4.3.2 Methode der scheinbaren Wärmekapazität (Apparent Calorific Capacity Method, ACCM)

Die Methode der scheinbaren Wärmekapazität berücksichtigt den Effekt der Enthalpie sowie ihre zeitliche Veränderung durch dessen Ableitung erster Ordnung. Diese beschreibt die scheinbare (oder effektive) Wärmekapazität während des Phasenwechsels. Somit entsteht eine sich stetig erhöhende Enthalpie sowie ein temperaturabhängiger Verlauf der Wärmekapazität als erste Ableitung der Enthalpie (siehe Abbildung 12). Der Ansatz basiert auf folgendem Zusammenhang [68]:

$$\frac{\partial H_V}{\partial t} = \frac{\partial H_V}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (30)$$

mit:

$$\frac{\partial H_V}{\partial T} = \rho c_{eff}(T) \quad (31)$$

Der Ausdruck  $\rho c_{eff}(T)$  drückt die temperaturabhängige Wärmespeicherfähigkeit aus. Sie setzt sich aus der scheinbaren (effektiven) Wärmekapazität multipliziert mit der Materialroh-dichte zusammen [109]. Durch diesen Zusammenhang kann die klassische Wärmeleitgleichung Gl. (13) wie folgt umgeschrieben werden [68].

$$\rho c_{eff}(T) \frac{dT}{dt} = \nabla \cdot (\lambda \Delta T) + \dot{q}_v \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (32)$$

Da die Temperatur bei diesem Ansatz die einzige zu bestimmende, zu diskretisierende und zu simulierende Variable ist, wird er in der Literatur sehr häufig angewandt. Es wird somit eher ein klassisches Wärmeproblem betrachtet. Die Herausforderung dieser Methode ist es  $C_{eff}$  repräsentativ als scheinbare Wärmekapazität eines Phasenwechsels zu beschreiben. Hierfür finden sich in der Literatur verschiedene Ansätze, auf die hier nicht näher eingegangen wird (siehe Anhang A1) [68].

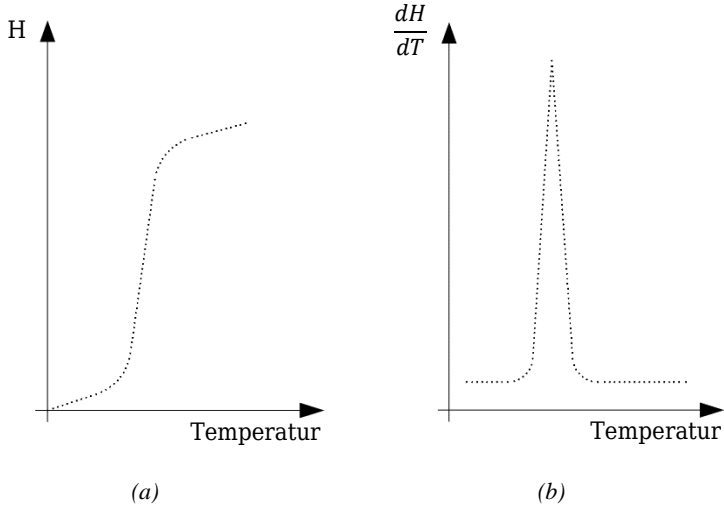


Abbildung 12: ACCM: Verlauf Enthalpie (a) und Wärmekapazität (b) in Abhängig der Temperatur [5].

#### 2.4.3.3 Wärmequellen Methode (Heat Source Method, HSM)

Die Methode der Wärmequellen teilt die Enthalpie in den sensiblen und den latenten Bereich auf. In der klassischen Wärmeleitung wird demnach der latente Anteil als Quellterm berücksichtigt (siehe Gleichung Gl. (33) [68]). Wie in Abbildung 13 zu erkennen, wirkt die latente Wärme als Quellterm wie ein plötzlicher Sprung in der Enthalpie-Kurve und ein scharfer Peak bezüglich der Wärmekapazität entsteht. Kombiniert man die entstandene Gleichung mit Gleichung Gl. (19), wird diese um den latenten Quellterm erweitert (Gleichung (34) [68]). Die ursprüngliche Idee dahinter ist, dass die Wärmeenthalpie eine Funktion der Temperatur und des Volumenanteils des vom Phasenwechsel beeinflussten Materials ist [68].

$$\frac{\partial H_V}{\partial t} = \frac{\partial H_V}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} = \left[ \rho c(T) + \rho L \frac{\partial f(T)}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial t} \quad (33)$$

$$\rho c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \Delta T) + \dot{q}_v - \rho L \frac{\partial f(T)}{\partial T} \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega \quad (34)$$

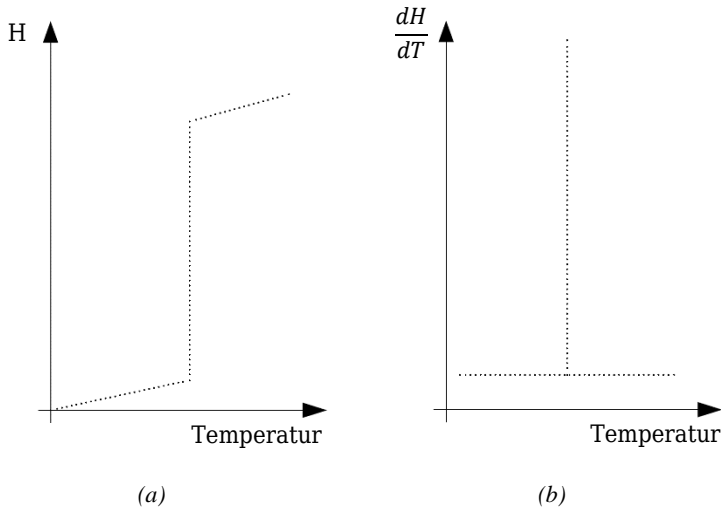


Abbildung 13: (a) HSM: Verlauf der Enthalpie sowie der (b) Wärmekapazität in Abhängigkeit der Temperatur.

#### 2.4.3.4 Zusammenfassung

Mit den zuvor beschriebenen Verfahren können Schmelz- und Erstarrungsvorgänge als Phasenwechsel simuliert werden. In der Enthalpie-basierten Methode stellt die Enthalpie den entscheidenden Faktor zur Unterscheidung der sensiblen und latenten Wärmeanteile in isothermen und nicht-isothermen Phasenwechselprozessen dar. Diese Unterscheidung kann im Gegensatz dazu durch die Methode der scheinbaren Wärmekapazität (ACCM) nicht getroffen werden. Im Wärmequellverfahren wird der latente Anteil als Quellterm erfasst und eine temperaturabhängige Differentialgleichung erstellt.

Zur Simulation eines isothermen Phasenwechsels bzw. eines Phasenübergangs mit geringen Temperaturdifferenzen sind von den beschriebenen Verfahren die Enthalpie- und die Wärmequell-Methode am besten geeignet. Die Methode der scheinbaren Wärmekapazität besticht durch Einfachheit aufgrund ihrer Ähnlichkeit mit dem klassischen Wärmeleitungsproblem. Ein scharfer Phasenübergang kann hingegen nicht abgebildet werden, sondern eher eine allmähliche Änderung der Phase. Problematisch ist dabei, dass ein plötzlicher Sprung (isothermer Phasenwechsel) nur schwer über die Beschreibung der effektiven Wärmekapazität abgebildet werden kann. Kommen Finite-Elemente-Verfahren zur Anwendung, werden die Verfahren ACCM und HSM bevorzugt, da sie nur die Temperatur als variable Größe zur Charakterisierung des Problems enthalten [68].

Wärmespeicherphänomenen in porösen Verbundwerkstoffen wie Beton, Mörtel und Gips können durch eine große Auswahl an theoretischen Modellen und numerischen Methoden simuliert werden. Beton sowie andere zementöse Baustoffe gelten als mehrphasige, zusam-

mengesetzte Materialien. Demnach können sie als ein homogenes Kontinuum auf der makroskopischen und strukturellen Skala ( $\geq 10^{-1}$  m) angesehen und modelliert werden. Auf den kleineren Ebenen hingegen, wie der Meso- ( $10^{-1}$  m bis  $10^{-4}$  m), Mikro- ( $10^{-4}$  m bis  $10^{-6}$  m) oder Nanoskala ( $10^{-6}$  m bis  $10^{-9}$  m), sind solche Stoffe als inhomogene Multiphasenmaterialien einzuordnen. Gerade auf der makroskopischen und strukturellen Skala existieren in der Literatur schon einige Modellvorstellungen, wogegen auf der Mesoebene noch erhöhter Forschungsbedarf besteht. In den Modellen werden die Materialien durch verschiedene Phasen und deren Wechselwirkungen untereinander betrachtet. Vor allem die Grenzflächen der Phasen sowie mögliche Einschlüsse werden mit einbezogen. Es wurden z. B. digitale Modelle zur Erzeugung von Zufallsstrukturen von groben Aggregaten entwickelt. Aspekte wie die Einbindung der PCM in die Mörtelmatrix oder die erreichbare Packungsdichte bzw. -anordnung spielen in der Betrachtung eine Rolle [68].





## 3 Experimentelle Untersuchungen

In Kapitel 3 werden die Einzelkomponenten der unabhängigen Baustoffsysteme PCM-Leim und PCM-RZB-Mörtel beschrieben und hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht. Zusätzlich zur Untersuchung der Einzelkomponenten sind die Baustoffsysteme als Kompositmaterial, bestehend aus ihren Einzelkomponenten, beschrieben und die experimentelle Bestimmung deren thermischen und mechanischen Materialparameter dargestellt. Die experimentell bestimmten Materialparameter der Einzelkomponenten dienen als Eingangsparameter für die Homogenisierung der effektiven Materialparameter in Kapitel 4. Die ermittelten thermischen Baustoffeigenschaften der Komposite werden in Kapitel 6 zur Validierung der Modellvorstellung aus Kapitel 4 und 5 herangezogen.

### 3.1 Baustoffsysteme

#### 3.1.1 *PCM-Leim*

Das System PCM-Leim beschreibt Zementstein (im erhärteten Zustand) bestehend aus den Einzelkomponenten Zement, Wasser und mikroverkapseltem PCM (MPCM). Untersucht werden Leime bzw. Zementsteine mit zwei unterschiedlichen Wasser/Zement – Werten  $w/z = 0,45$  und  $w/z = 0,30$ . Dabei repräsentiert das System mit  $w/z = 0,45$  eine normalfeste Bindemittelmatrix und das System mit  $w/z = 0,30$  eine hoch feste Bindemittelmatrix. Für jeden Wasser/Zement-Wert werden die Systeme mit jeweils drei verschiedenen volumetrischen MPCM-Gehalten untersucht, 0 Vol.-% als Referenzmischung, 10 Vol.-% MPCM und 20 Vol.-% MPCM.

#### 3.1.2 *PCM-RZB-Mörtel*

Dieses Baustoffsystem besteht aus einem nachhaltigen, zementgebundenen Verbundwerkstoff mit Wärmespeichergranulat aus rezykliertem Ziegelbruch (RZB), welcher als Trägermatrix für Phasenwechselmaterialien (englisch: PCM) eingesetzt wird. Der PCM-RZB wurde nach einer innovativen Intrusions- und Immobilisationstechnik hergestellt, die am Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt entwickelt und patentiert wurde [5]. Zwei verschiedene RZBs und drei verschiedene PCM-Volumenfraktionen, die zu insgesamt sechs verschiedenen Mischungen führen, werden analysiert. Das System PCM-RZB-Mörtel präsentiert einen neuartigen Mörtel als Hybridwerkstoff mit erhöhter Wärmespeicherfähigkeit.

## 3.2 Ausgangsstoffe

### 3.2.1 Zement

Zur Durchführung der experimentellen Versuchsreihen wurde ein handelsüblicher Portlandzement CEM I 42,5 R nach DIN EN 197-1 [110] verwendet. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Materialeigenschaften Portlandzement CEM I 42,5 R.

Zement	Typ	Festigkeit nach 2d (MPa)	Festigkeit nach 28 d (MPa)		Schüttdichte (kg/m <sup>3</sup> )	Dichte (kg/m <sup>3</sup> )
Portlandze- ment	CEM I 42,5 R	>20	≥ 42,5	≥ 62,5	900-1200	3100

### 3.2.2 Rezyklierte Ziegelgesteinskörnung

Die in den experimentellen Untersuchungen eingesetzten RZBs wurden von einem deutschen Recyclingunternehmen zur Verfügung gestellt, welches Bau- und Abbruchabfälle in der Region sammelt und verarbeitet. Es werden Standard-Recyclingziegelbruch (SZB) und hochporöser Poroton®-Ziegelsteinbruch (PZB) untersucht. Der Einsatz von PZB erfolgt seit den 1970er-Jahren in erhöhter Weise. Rund die Hälfte aller neu errichteten Gebäude ist aus Ziegelstein und fast 50% dieser Ziegel sind Poroton®-Ziegel [111]. Im Zuge des zukünftigen Rückbaus mit Poroton®-Ziegel errichteter Gebäude sind große Massen dieses Baustoffs als Bauschutt (PZB) zu erwarten. Dessen Wiederverwertung ist zum montanen Zeitpunkt noch nicht möglich, sodass eine potentielle Deponierung des Materials zu erwarten ist. Somit ist es wichtig, durch alternative Anwendungen, die mögliche Recycling-Quote zu erhöhen bzw. grundsätzlich zu ermöglichen. Aufgrund des aktuell geringen Baurestoffanfalls wird in dieser Studie neuwertiger PZB verwendet. Das auf dem Gelände des Recyclingunternehmens separiert gelagerte SZB Material setzt sich aus einem Gemisch aus reinen Ziegelsteinen, Natursteinen und Mörtelresten zusammen, wobei der anhaftende Mörtel mit einem prozentualen Anteil <0,5% vernachlässigt wird. Durch eine gezielte Rohstoffannahme und Vorsortierung auf dem Gelände des Recyclingunternehmens konnte eine potenzielle Heterogenität bereits zu Beginn des Stoffstroms reduziert werden. Beide Materialgruppen besitzen im Mittel eine hohe offene Porosität. Zudem weisen beide einen großen Anteil an Kapillarporen auf. Die in Form von Mittel-/Grobzuschlagstoffen verarbeiteten Baustoffe, dienen als Trägermatrix für ein vordefiniertes PCM-Volumen (siehe Abschnitt 3.3).

#### 3.2.2.1 *Siebung in Korngruppen*

Für die beiden untersuchten Arten von RZB wurden die Korngruppen 0,5/1 (0,5-1,0 mm), 1/2 (1,0-2,0 mm) und 2/4 (2,0-4,0 mm) als überwiegend kapillarporöse PCM-Trägergranulate verwendet. Die Ausgangsmaterialien entstammen aus witterungsgeschützten Lagerstätten des ansässigen Recyclingunternehmens. Die Rezyklatgruppen SZB und PZB lagen dort jeweils in vorgebrochener Korngruppe 0/8 (0,0-8,0 mm) vor. Durch die gezielte Materialannahme sowie einer kontinuierlichen Umwälzung der Körner konnte eine Homogenisierung des Rohmaterials erzielt werden. Die Siebung der Korngruppe 0/8 auf die gewünschten Gruppen 0,5/1, 1/2, und 2/4 erfolgte durch eine Siebung mittels Siebturm in Anlehnung an DIN EN 933-1 [112].

Jede Einzelsiebung erfolgte jeweils an Probenmassen von 0,6 kg für Gesteinskorndurchmesser  $d = 8$  mm. In Abbildung 14 und Abbildung 15 sind die mittleren Sieblinien der durchgeführten Siebungen der verwendeten Korngruppen inklusive der Korngruppe 0/0,5 dargestellt. Die Abweichung untereinander ist zu vernachlässigen. Nach Siebung der Gesteinskörnung in die oben genannten Korngruppen erfolgte eine gründliche Waschung der Kornfraktionen, um angelagerten Staub zu entfernen. Danach wurden die Ziegelrezyklate in einem Trocknungs-ofen bei einer Durchschnittstemperatur von 105 °C getrocknet, bis eine konstante Masse erreicht war.

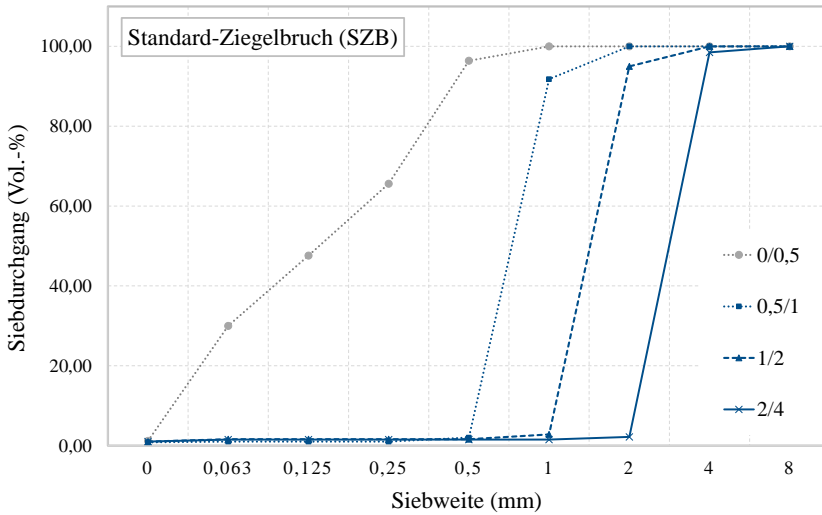


Abbildung 14: Sieblinien der Korngruppen 0/0,5; 0,5/1; 1/2; und 2/4 des SZB Materials.

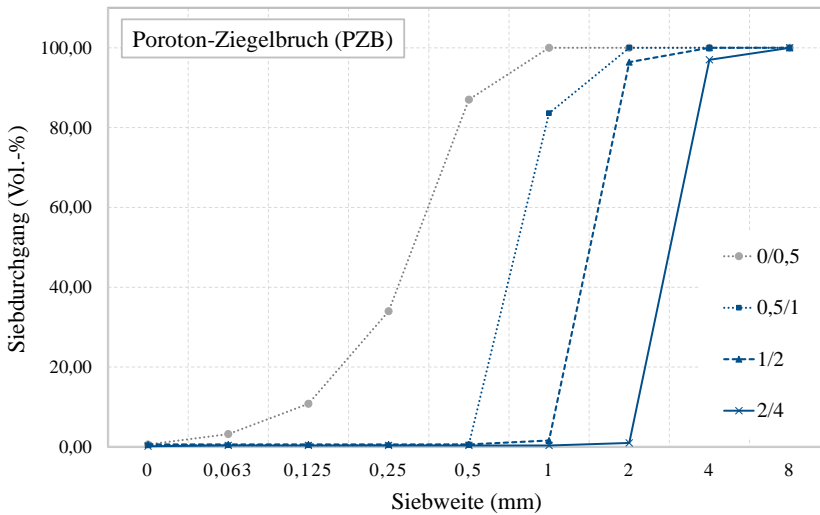


Abbildung 15: Sieblinien der Korngruppen 0/0,5; 0,5/1; 1/2; und 2/4 des PZB Materials.

#### 3.2.2.2 *Physikalische Eigenschaften*

Die Gesamtheit der Proben bilden jeweils neun Einzelproben der unter Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen Korngruppen 0,5-1,0 mm, 1,0-2,0 mm und 2,0-4,0 mm. Die Einzelproben wurden zufällig an unterschiedlichen Stellen der Lagerstellen entnommen. Ein zentraler Punkt zur Charakterisierung der Ausgangsrohstoffe bildet die Bestimmung physikalischer Kennwerte, wie z. B. Rohdichte, offene Porosität, Porengrößenverteilung und Wasseraufnahmefähigkeit. Die Dichte und Porosität der verwendeten RZBs sind in Abbildung 16 dargestellt.

Drei Proben mit einem Gewicht von je 15 g wurden zur Messung jeder einzelnen Fraktion verwendet, um die Reindichte und Rohdichte für jede Art von RZB zu bestimmen. Die Dichte wurde mit einem Heliumpyknometer gemessen. Die Porosität und Porengrößenverteilung wurde mittels Quecksilberdruckporosimetrie (engl. MIP, mercury intrusion porosimetry) bestimmt. Dazu wurden für jede Korngruppe sechs Proben mit einer Probenmasse von ca. 1 g getestet.

Sowohl SZB- als auch PZB-RZBs zeigen ganz ähnliche Porositätsmerkmale und weisen eine offene Porosität von 35,05 Vol.-% für SZB und 30,06 Vol.-% für PZB auf. Abbildung 16 zeigt die kumulierten Ergebnisse aller drei Korngruppen, die die gesamte, offene und geschlossene Porosität der RZBs darstellen. Die Abweichungen der Ergebnisse zwischen den einzelnen Korngruppen sind so gering, dass die Poreneigenschaften für alle Korngruppen zusammengefasst werden können. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die Gesamtporosität der PZB im Vergleich zu SZB bei Korngrößen > 4 mm erhöhte Werte von durchschnittlich 46,0 Vol.-% und eine geschlossene Porosität von 15,8 Vol.-% annehmen.

Durch den Brechvorgang werden gröbere geschlossene Porenstrukturen zerbrochen, sodass die Gesamtporosität bei Korndurchmessern  $\leq 4$  mm entsprechend verringert wird und sich der des Standardziegelbruchs SZB annähert. Die Streuung um die Mittelwerte ist bei dem TYP PZB erhöht. Dies ist ebenfalls auf den Brechvorgang und die sich zufällig ergebende und variierende aufgebrochene Porenstruktur zurückzuführen. Aufgrund der jedoch prinzipiell ähnlichen Struktur des tonigen Grundmaterials beider RZB ergeben sich bei den verwendeten Korngruppen  $\leq 4$  mm die in Abbildung 16 dargestellten nahezu gleichen Materialdichten und Porosität.

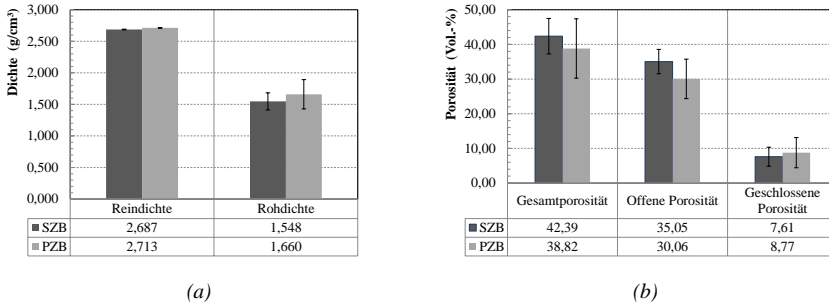


Abbildung 16: Rein- und Rohdichten (a) und Porosität (b) der RZBs.

Die Quecksilberdruckporosimetrie ist die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der Porengrößenverteilung von Festkörpern. Mit den Rohdaten aus den Untersuchungen kann die Verteilung der Poren auf Gel-, Kapillar- und Luftporen ermittelt werden. Abbildung 17 beschreibt die mittlere Porengrößenverteilung der Ziegelrezyklate SZB und PZB. Die Ergebnisse sind als grafische Auswertung durch das eingedrungene Quecksilber und die Volumenänderung bezogen auf die logarithmische Porengröße dargestellt.

Hierdurch kann vor allem die meist vorhandene Porengröße anhand des Peaks der größten Volumenveränderung abgelesen werden. Bei beiden Rezyklattypen ist deutlich zu erkennen, dass anteilig die meisten Poren im Größenbereich der Kapillarporen (10 nm bis 10  $\mu\text{m}$ ) angesiedelt sind. Ferner wird deutlich, dass die Verteilung bei den PZB Rezyklaten leicht in den Kapillarporenbereich mit kleinerem Porendurchmesser verschoben ist. Die Streuung um die Mittelwerte der jeweils gemessenen Proben der beiden Rezyklattypen ist im Gesamten als gering einzustufen. In Anbetracht der Verwendung von rezyklierten Stoffen wird das untersuchte Material als homogen angenommen.

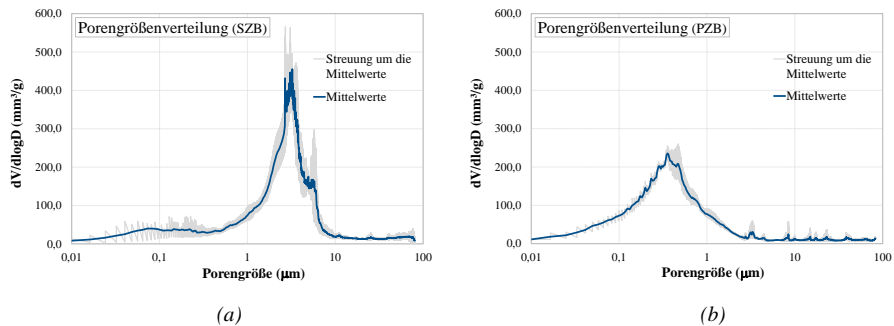


Abbildung 17: Porengrößenverteilungen der Ziegelrezyklate SZB (a) und PZB (b).

Insgesamt ergibt sich ein mittlerer Anteil an Kapillarporen von 91,30 Vol.-% bei den SZB Rezyklaten und 95,12 Vol.-% bei den PZB Rezyklaten. Ein leicht erhöhter Anteil an Luftporen mit kleinem Durchmesser ( $\geq 10 \mu\text{m} < 100 \mu\text{m}$ ) ist bei den SZB Körnern erkennbar. Der Porenbereich der Gelporen  $< 10 \text{ nm}$  ist bei beiden RZB Typen vernachlässigbar klein. Zur späteren Befüllung der RZB Körner mit Paraffin wurden bei der Herstellung nur die offenen Kapillarporen herangezogen. Die tabellarischen Darstellungen der Größenverteilungen der vorhandenen Porenräume sind Tabelle 2 und Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 2: Tabellarische Darstellung der Porengrößenverteilung des Rezyklattyps SZB.

Zusammensetzung des Porenraumvolumens für SZB (Vol.-%)				
Porenbereich	Korngruppe 0,5-1,0	Korngruppe 1,0-2,0	Korngruppe 2,0-4,0	Durchschnitt
Gelporen (1 nm bis 10 nm)	0,48	0,25	0,35	0,36
Kapillarporen (10 nm bis 10 $\mu\text{m}$ )	90,34	92,26	91,30	91,30
Luftporen ( $> 10 \mu\text{m}$ )	9,18	7,49	8,35	8,34

Tabelle 3: Tabellarische Darstellung der Porengrößenverteilung des Rezyklattyps PZB.

Zusammensetzung des Porenraumvolumens für PZB (Vol.-%)				
Porenbereich	Korngruppe 0,5-1,0	Korngruppe 1,0-2,0	Korngruppe 2,0-4,0	Durchschnitt
Gelporen (1 nm bis 10 nm)	2,56	1,23	1,36	1,72
Kapillarporen (10 nm bis 10 $\mu\text{m}$ )	94,17	94,59	96,60	95,12
Luftporen ( $> 10 \mu\text{m}$ )	3,26	4,18	2,04	3,16

Abbildung 18 zeigt die Wasseraufnahme unter atmosphärischem Druck der untersuchten RZBs. Die Streuung um die Mittelwerte der Ergebnisse soll in diesem Zusammenhang die Heterogenität der Rezyklate aufzeigen und gleichzeitig die Grundlage zur Beurteilung der Grenzen der PCM-Aufnahmefähigkeit festsetzen. Die Relativwerte der verschiedenen Korngrößen unterscheiden sich untereinander, sodass ein signifikanter Zusammenhang zwischen Korngröße und Wasseraufnahme festzustellen ist. Kleine Körner nehmen relativ betrachtet mehr Wasser auf als große Körner. Es ist zu vermuten, dass durch den Brechvorgang von größeren Körnern zu kleinen Körnern zunächst geschlossene Poren offengelegt werden und somit zusätzliches Wasser kapillar eindringen kann. Kontinuierlich weitergeführte Versuchsreihen zur Erzielung einer möglichst großen Grundgesamtheit an Rezyklatproben bestätigen diesen Trend.



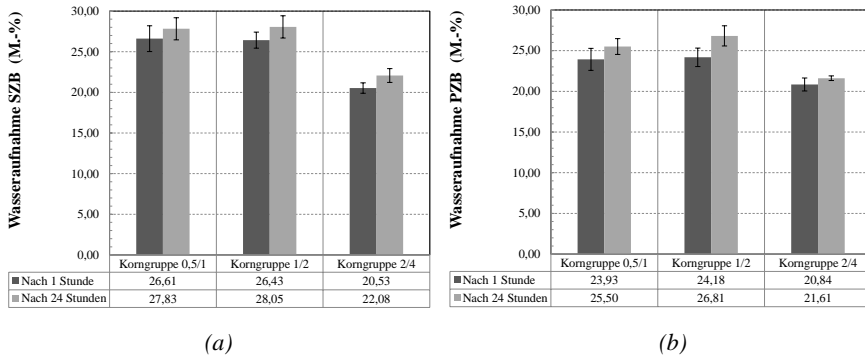


Abbildung 18: Wasseraufnahme der RZBs bei atmosphärischem Druck für die Rezyklatgruppen SZB (a) und PZB (b).

### 3.2.3 Phasenwechselmaterialien (PCM)

Nachfolgend sind die für die experimentellen Versuchsreihen verwendeten PCM beschrieben.

#### 3.2.3.1 Mikroverkapseltes PCM (MPCM)

Als mikroverkapseltes PCM (MPCM) wird in dieser Studie das Produkt Micronal® DS 5038 X der Firma BASF genutzt. Die Mikro kapseln bewegen sich innerhalb einer Partikelgrößenverteilung von ca. 2 µm bis 10 µm. Die Hülle besteht aus einer Polymerschale und im Kern der Kapsel befindet sich eine Paraffinwachsmischung. Das Produkt Micronal® DS 5038 X weist eine Hauptpeak-Temperatur von 25 °C für den Phasenwechsel fest-flüssig (fe-fl) und 24 °C für die Umwandlung von flüssiger Phase in die feste Phase (fl-fe). Da es sich um eine Wachsmischung handelt, findet der gesamte thermodynamische Umwandlungsprozess in einem Bereich von ca. 15 °C bis 26 °C statt. Die thermophysikalischen Eigenschaften des verwendeten MPCM sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 4: Thermophysikalische Eigenschaften des verwendeten M-PCM.

PCM	Art	$T_m$ (°C)	Wärmespeicherkapazität $\Delta\theta \approx 15\text{K}$ (kJ/kg)		Wärmeleitfähigkeit beider Phasen (W/m·K)	Dichte (kg/m³)
			Gesamt	Latent		
Micronal®  DS 5038 X	M-PCM  Granulat	fe-fl 25/  fl-fe 24	145	110	0.20	950

### 3.2.3.2 Paraffinwachs nicht verkapselt (PW)

Ferner wird in dieser Studie das PCM-Produkt RT 25 HC der Firma Rubitherm Technologies GmbH [113] als reine, nicht verkapselte Paraffinwachsmischung (PW) verwendet. Dieses PCM-Produkt zeichnet sich durch eine hohe Kristallinität aus, die eine große Wärmespeicherkapazität besitzt, um demnach große Mengen an Wärmeenergie bei einem Phasenwechsel von fest zu flüssig (d.h. schmelzen in die flüssige Phase) zu speichern und während des Phasenübergangs von flüssig zu fest wieder freizusetzen. Während des Phasenwechsels erfährt das Material einen Volumenwechsel von |10| bis |15| Vol.-%-Punkten. Tabelle 5 zeigt die thermischen und physikalischen Eigenschaften.

Tabelle 5: Thermophysikalische Eigenschaften des verwendeten Paraffinwachses.

PCM	Art	$T_m$ (°C)	Wärmespeicherkapazität $\Delta\theta \approx 15\text{K}$ (kJ/kg)		Wärmeleitfähigkeit beider Phasen (W/m·K)	Dichte (kg/m³)
			Gesamt	Latent		
RT 25 HC	Reines PCM	25	230	200	0,20	Flüssig: 880  Fest: 770

### 3.3 Wärmespeichergranulat aus rezykliertem Ziegelbruch

#### 3.3.1 PCM-RZB

Das vom Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt entwickelte Wärmespeichergranulat PCM-RZB ist ein Zuschlagstoff zur Speicherung von Wärme in mineralisch gebundenen Baustoffsystemen [5]. Das Granulat dient als PCM-Trägermaterial innerhalb der PCM-RZB-Mörtel und umfasst das rezyklierte Ziegelbruchmaterial SZB oder PZB und das Paraffinwachs RT25HC (PW) als PCM. Das rezyklierte Ziegelbruchmaterial weist eine kapillarporöse Gefügestruktur auf (siehe Abschnitt 3.2.2).

Das Phasenwechselmaterial wird bei der Herstellung in diese kapillarporöse Struktur intrudiert. Zur Untersuchung werden drei Füllgrade berücksichtigt 0%, 65% und 80% des offenen Kapillarporenraums. Das verwendete PCM (PW) weist bei dem Phasenwechsel eine Volumenänderung von maximal 15 Vol.-%-Punkten auf. Der gewählte maximale Füllgrad von 80% des offenen Kapillarporenraums bietet dem intrudierten PW einen Expansionsraum. Aufgrund des großen Unterschieds in der Elastizität zwischen RZB und PW ist dementsprechend mit keinen signifikanten Zwangsspannungen innerhalb der Porenstruktur zu rechnen. Der Produktionsprozess der PCM-RZBs gemäß [5] wird nachfolgend unter Abschnitt 3.3.2 erläutert.

#### 3.3.2 Produktion des PCM-RZB

Die mit Paraffinwachs (PCM) gefüllten und als PCM-RZB markierten RZBs wurden mit einer fortschrittlichen Immobilisierungstechnik hergestellt, die vom Institut für Werkstoffe im Bauwesen der TU Darmstadt entwickelt und patentiert wurde [5]. In diesem Abschnitt wird eine kurze Beschreibung des Produktionsprozesses zur Herstellung der PCM-RZBs gegeben, während für eine detaillierte Beschreibung des Präparationsschemas auf das vorgenannte deutsche Patent verwiesen wird [5].

Das fortschrittliche Füllverfahren basiert auf einer Sprühtechnologie, bei der das verflüssigte PCM knapp über den RZBs verdampft, auf ein Förderband geleitet und ab einer bestimmten Konzentration, die gerade ausreicht, um das PCM im offenen Porenraum, angetrieben durch Kapillarkräfte, aufnehmen zu lassen. Zu Beginn des Füllprozesses wurden alle RZBs vollständig in einem Ofen bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet. Die Masse der getrockneten RZBs wurde bestimmt und die erforderliche Masse an PCM in Abhängigkeit vom gewünschten Füllgrad auf die RZBs gesprüht. Um eine homogene Befüllung zu erreichen, wurden die Rezyklate kontinuierlich in Schwingungen versetzt, was zu einer kontinuierlichen Änderung ihrer Ist-Position führte. Nach dem Spritzvorgang wurde der erreichte Füllgrad durch Messung der Masse der gefüllten PCM-RZBs getestet. Dieses Verfahren hat sich als sehr effizient und kontrollierbar erwiesen und ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

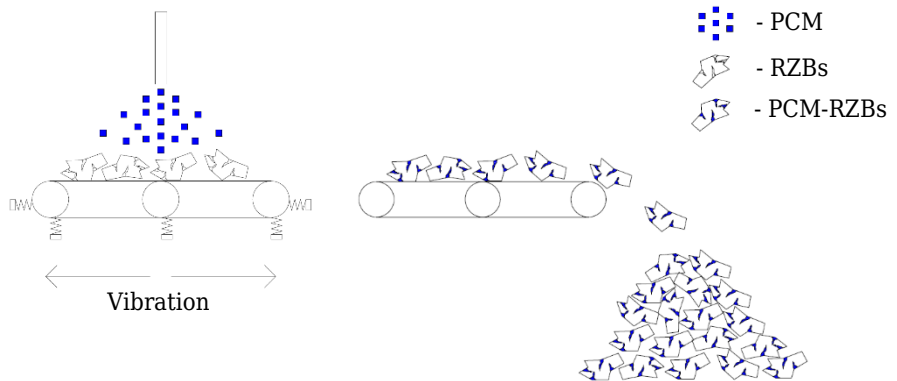


Abbildung 19: Schematische Darstellung des Befüllprozesses der RZBs mit PCM.

Das kapillare Porenvolumen, die Porenstruktur und die Porengrößenverteilung wurden mittels einer Mercury Intrusion Porosimetry (MIP)-Methode gemessen. Danach wurden zwei Füllgrade von 65 und 80 Vol.-% des gesamten Kapillarporenraums angewendet. Daraus wurden die erforderlichen Mengen an PCM, basierend auf der Trockenmasse des RZB und einer flüssigen Paraffindichte von  $0,77 \text{ kg/m}^3$ , in Massenprozent berechnet.

Insbesondere zur Berechnung der durchschnittlichen Menge an absorbiertem Paraffinwachs für eine Probe, wurden aus den MIP-Messungen die offene Porosität, die Schüttdichte und das Kapillarporenvolumen entnommen. Das Volumen der offenen Kapillarporen, bestimmt durch Multiplikation der Gesamtmenge der Kapillarporen mit der gesamten offenen Porosität der verwendeten RZB kann Abbildung 16 unter Abschnitt 3.2.2.2 entnommen werden.

Zur Befüllung mit PCM wurde bei der Produktion die offene Kapillarporosität sowohl für SZB- als auch für PZB berücksichtigt. Die Streuung der Ergebnisse wird unter Berücksichtigung von sechs Proben pro Korngruppe und RZB-Typ bewertet. Wie erwartet, zeigen die Ergebnisse eine hohe Variabilität für die gemessene offene Porosität, die mit den Streuungen übereinstimmt, die RZBs im Allgemeinen aufweisen. Tabelle 6 fasst die durchschnittliche Menge an PCM zusammen, die in Bezug auf Volumen- und Massenanteile für SZB- und PZB-Gesteinskörner betrachtet wird.

Tabelle 6: Dem Füllvorgang zugrunde gelegte physikalische Eigenschaften der RZBs.

Physikalische Eigenschaften	SZB-65	SZB-80	PZB-65	PZB-80
Rohdichte (g/cm <sup>3</sup> )	1.548		1.660	
Offene Porosität (Vol.-%)	35.05		30.06	
Anteil an Kapillarporen (Vol.-%)	91.30		95.12	
Flüssigsdichte Paraffin (g/cm <sup>3</sup> )	0.77		0.77	
Füllgrad (Vol.-%)	65	80	65	80
Zugabemenge Paraffin (M.-%)	9.78	12.03	8.87	10.91

## 3.4 Baustoffmischungen

### 3.4.1 Mischungsentwurf PCM-Leim

In dem experimentellen Versuchsprogramm wurden sechs PCM-Leim Mischungen mit zwei verschiedenen Wasserzementwerten  $w/z = 0,45$  als normalfestes System und  $w/z = 0,30$  als hoch festes System sowie drei verschiedenen MPCM-Volumenanteilen 0 Vol.-%, 10 Vol.-% und 20 Vol.-% hergestellt. Die Mischungsherstellung der in Tabelle 7 dargestellten Rezepturen erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-1 [114]. Daraus ergab sich für das PCM-Leim Baustoffsystem ein vier Phasen System mit den Einzelphasen Luft, Wasser, Zement und MPCM. Die Integrationsmethode der MPCM erfolgte nach einem additiven Ansatz [115]. Bei dieser Methode wurden anteilig die Systemphasen Luft, Wasser und Zement gegen MPCM ausgetauscht.

Das spezifische Volumen des PCM-Leims blieb im Mischungsentwurf gleich, jedoch änderte sich das Volumenverhältnis zwischen Leim (Luft, Wasser, Zement) und MPCM (siehe Abbildung 20). Die erste Zeile in Tabelle 7 zeigt die Bezeichnung der entsprechenden Mischungsort an. Sie liefert die notwendigen Schlüsselinformationen über die Menge an MPCM (ausgedrückt in Vol.-%) und den berücksichtigten  $w/z$ -Werten. So bezieht sich beispielsweise

die Bezeichnung "ZL-0.45-REF" auf eine Referenzmischung (ohne MPCM) mit einem  $w/z = 0,45$ ; oder z. B. "ZL-0.45-10" auf eine Mischung mit einem  $w/z = 0,40$  und 10 Vol.-% zugegebenen MPCM-Material.

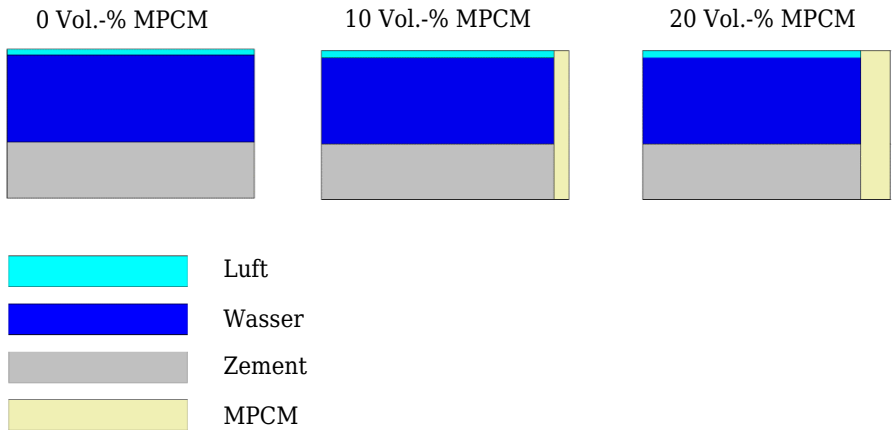


Abbildung 20: Schematische Darstellung der PCM – Leime.

Tabelle 7: Mischungszusammensetzungen der PCM-Leim Mischungen.

Phase	ZL-0.45-REF	ZL-0.45-10	ZL-0.45-20	ZL-0.3-REF	ZL-0.3-10	ZL-0.3-20
	(kg/m <sup>3</sup> )					
Zement	1294,4	1129,9	977,2	1606,2	1402,2	1212,7
Wasser	582,5	508,5	39,8	481,9	420,7	363,8
MPCM	-	90,0	180,0	-	90,0	180,0
Luft (Vol.-%)	1,5	2,7	4,5	1,5	2,7	4,5
w/z	0,45					

### 3.4.2 Mischungsentwurf PCM-RZB-Mörtel

Es wurden sechs Mischungen mit einem w/z-Wert von 0,5 und verschiedenen PCM-RZB-Volumenanteilen betrachtet. Der w/z von 0,5 ergab sich aufgrund von Verarbeitbarkeitskriterien. Zur Schalung der notwendigen Probekörper wurde ein Ausbreitmaß von  $> 14$  cm angestrebt. Dieses konnte für alle Mischungen in Form eines klassischen vier Phasen Systems aus Luft, Wasser, Zement und PCM-RZB mit einem w/z von 0,5 und einem Zementstein/RZB-Mischungsverhältnis von Z/RZB = 60/40 erreicht werden. Alle Mischungen wurden nach EN 196-1 [114] hergestellt. Die jeweiligen Rezepturen sind in Tabelle 8 aufgeführt. Die erste Zeile zeigt die für die verschiedenen Mischungen gewählten Probenamen an. Es liefert die wichtigsten Informationen über die Menge der PCM-Füllgrade, die offene RZB-Porosität (ausgedrückt in Vol.-% des offenen Kapillarporenraums) und die Art der verwendeten RZBs. So bezieht sich beispielsweise die Bezeichnung "REF-SZB" auf die Referenzmischung (ohne PCM) mit SZB-RZBs; oder "SZB-65" bezeichnet eine Mischung mit SB-Körnern und einem Füllgrad von 65 Vol.-% der gesamten offenen Kapillarporosität von SZB-RZB.

Einen Tag nach dem Schalen wurden alle Probekörper aus der Schalung genommen und bis 28 Tage unter Wasser bei 20 °C gelagert. Anschließend wurden mechanische Tests sowie DSC-, Wärmeleitfähigkeits- und Temperaturmessungen durchgeführt. Für die letzten drei wurden vor der Prüfung alle Proben 42 Tage lang bei 50 °C vollständig getrocknet, bis sie eine konstante Masse erreichten.

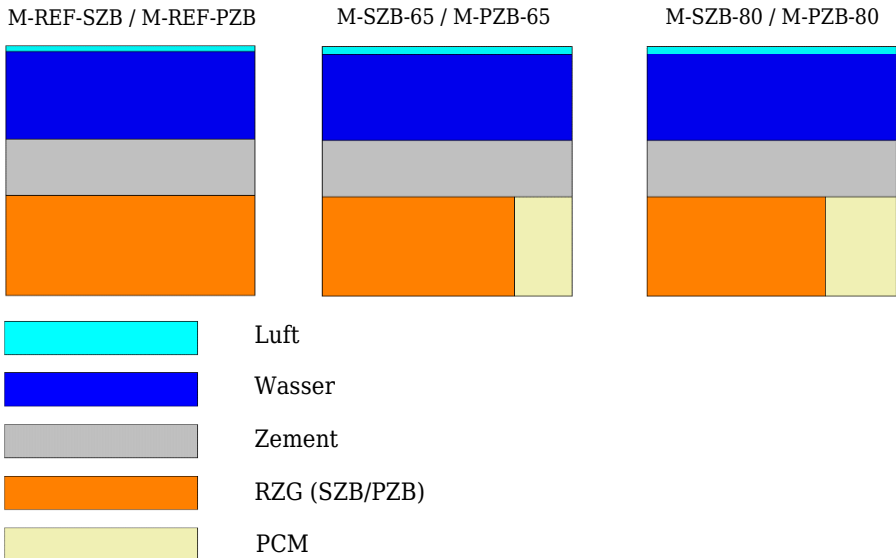


Abbildung 21: Schematische Darstellung der PCM - Recycling Mörtel.

Tabelle 8: Mischungszusammensetzungen der PCM – Recycling Mörtel.

Name	M-REF-SZB (kg/m <sup>3</sup> )	M-SZB-65 (kg/m <sup>3</sup> )	M-SZB-80 (kg/m <sup>3</sup> )	M-REF-PZB (kg/m <sup>3</sup> )	M-PZB-65 (kg/m <sup>3</sup> )	M-PZB-80 (kg/m <sup>3</sup> )
Zement	701,5	694,2	692,9	700,2	691,7	691,7
Wasser	350,8	347,1	346,5	350,1	345,9	345,9
PCM-RZB	655,2	719,3	734,0	664,0	728,9	743,9
Luftgehalt (Vol.-%)	2,3	2,9	3,0	2,4	3,1	3,1
w/z - Wert	0,50					

### 3.5 DSC-Messungen

#### 3.5.1 Methodik

Dieser Abschnitt beschreibt die Methode zur thermischen Analyse der untersuchten Einzelkomponenten für die Systeme PCM-Leim und PCM-ZRB-Mörtel. Als Zielwert der Analyse wird die spezifische Wärmekapazität  $C_p$  in Abhängigkeit der Temperatur  $\theta$ , multipliziert mit der jeweiligen Rohdichte  $\rho$  des untersuchten Systems, definiert ( $\rho \cdot C_p$ ). Hierzu wird die dynamische Methode mit einem Wärmestrom-DSC in Anlehnung an die deutschen Normen DIN 51005 [33] und DIN 51007 [34] zur Durchführung der DSC-Prüfungen (die bei dieser Prüfmethode im Allgemeinen für jede Art von Material angewendet werden) betrachtet. Zusätzlich zur deutschen Normung kommt das standardisierte DSC 4229 PCM Verfahren der IEA [56] zur Bestimmung der Wärmespeicherfähigkeiten  $\rho \cdot C_p$  der untersuchten PCM zum Tragen. Nachfolgend sind die DSC-Versuche aller Einzelkomponenten sowie dem System PCM-Leim beschrieben.



### 3.5.2 DSC-Messungen PCM

Die Untersuchungen der in dieser Arbeit verwendeten Phasenwechselmaterialien Micronal® DS 5038 X (MPCM) und RT25HC erfolgten an jeweils drei Einzelproben zur Bestimmung der Phasenwechselenthalpien, Umwandlungs-Peak-Temperaturen und spezifischen Wärmekapazitäten, multipliziert mit der Rohdichte. Es ist bekannt, dass die verwendete Heiz-/Kühlrate einen signifikanten Einfluss auf die Messergebnisse hat, wobei die Ergebnisse ferner auch von vielen weiteren Faktoren beeinflusst werden, wie beispielsweise den thermophysikalischen Eigenschaften des Probenmaterials, der Probengröße und -form oder die Art des verwendeten Messgerätes. Hohe Heiz-/Kühlrate führen zu hohen Temperaturgradienten innerhalb einer Probe. Aufgrund dessen findet während der Prüfung, wenn einer Probe eine dynamische Temperaturänderung aufgezwungen wird, keine Erwärmung oder Abkühlung in der Nähe des sogenannten thermodynamischen Gleichgewichts statt.

Die von der Oberfläche bis zur Mitte der Probe verzögerte Wärmefaufnahme hat eine Verschiebung der Offset- und Peak-Temperatur der DSC-Kurven zu höheren Temperaturen zur Folge, wobei die Phasenänderungsenthalpie gleich bleibt. Der gesamte Phasenwechsel verteilt sich auf ein größeres Temperaturintervall. Diese Tatsache spiegelt kein reales Materialverhalten wider, sondern stellt lediglich einen Messeinfluss dar. Je niedriger eine Heiz-/Kühlrate gewählt wird, desto näher befindet sich eine Probe während einer Temperaturänderung am thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses ist theoretisch nur durch eine Heiz-/Kühlrate von genau  $0,0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  zu erreichen. Da die Extrapolation einer regulären DSC-Kurve (Heiz-/Kühlrate  $> 0,0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) auf eine DSC-Kurve mit einer Heiz-/Kühlrate von genau  $0,0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  nicht genau möglich ist, muss für die verwendeten PCM-Materialtypen eine hinreichend genaue Heiz-/Kühlrate nach dem RAL GZ 896 Verfahren [28] ermittelt werden.

Gemäß dem IEA DSC 4229 PCM Standard [56] wurden hierzu Heizratentests durchgeführt, wobei eine angemessene Anfangsheiz-/Kühlrate gewählt wurde. Nach Durchlauf eines kompletten mehrstufigen Messzyklus wurden die Heiz-/Kühlraten halbiert und für den nächsten Zyklus angewendet. Typische Raten, die standardmäßig bei Wärmestrom-DSC-Tests verwendet werden, wie z. B.  $4,0, 2,0, 1,0, 1,0, 0,5, 0,25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , wurden untersucht. Durch systematische Verringerung der Heiz-/Kühlraten innerhalb der Versuchsreihen wurde eine repräsentative und hinreichend genaue Heiz-/Kühlrate ermittelt. Eine hinreichend genaue Rate konnte dann erreicht werden, wenn die Differenz zwischen der Peak-Temperatur der Wärmestromkurve einer Messung zur Peak-Temperatur der Wärmestromkurve einer nächsten Messung mit der nächst langsameren Heiz-/Kühlrate kleiner gleich  $0,2 \text{ K}$  betrug. Die dementsprechend niedrigere Rate ergab die repräsentative Heiz-/Kühlrate. Nach [56] ist es hinreichend, diesen Test nur für das Heizen durchzuführen.

#### 3.5.2.1 DSC-Messungen MPCM als Einzelkomponente der PCM-Leime

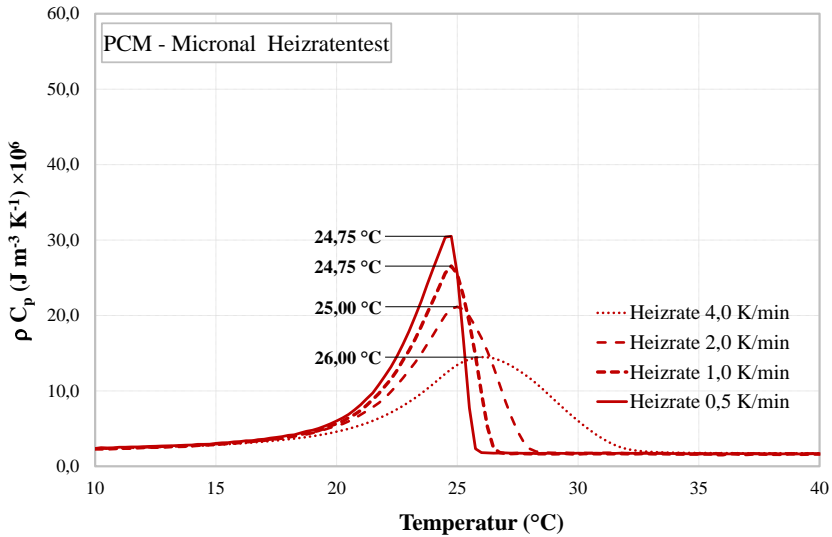
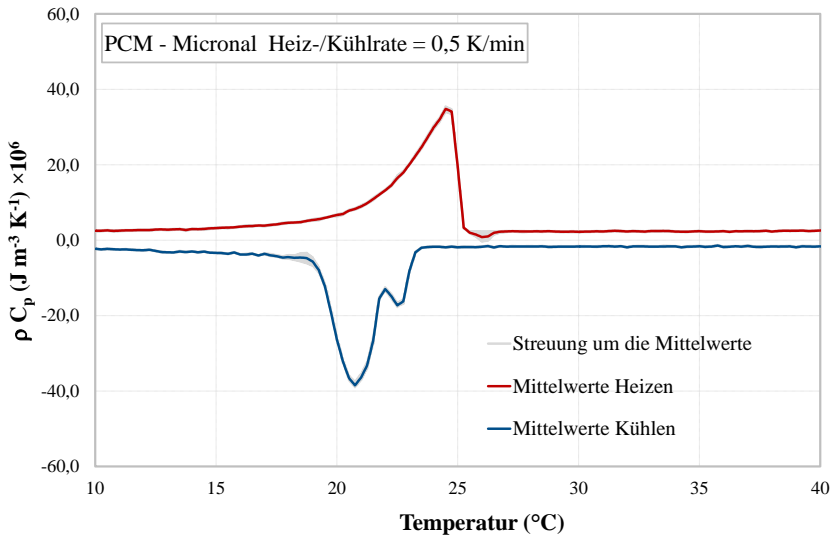
Zur Messung erfolgte ein Heizratentest nach [56] für das mikroverkapselte Phasenwechselmaterial Micronal mit einer Anfangsrate von  $4,0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  und drei folgenden Heiz-/Kühlraten von  $2,0, 1,0$  und  $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . (Abbildung 22). Die repräsentative Heiz-/Kühlrate, die zur Erfüllung des unter Punkt 3.5.2 genannten Kriteriums nach [56] gewählt wurde, ist die niedrigste

Rate von  $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . In Abbildung 22 sind vereinfacht nur die Heizzyklen angegeben, da die Ergebnisse der Kühlzyklen gleiche Ergebnisse lieferten.

Mit dieser Rate wurden drei Proben für das Micronal untersucht (Abbildung 23). Diese Prüfungen wurden als Referenzfall mit einem vernachlässigbaren Einfluss der Heiz-/Kühlrate ( $\leq 0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) auf die endgültigen Messergebnisse betrachtet. Die Messung wurde an fünf unabhängigen Proben des MPCM durchgeführt. Die Probenmassen bewegten sich nach [56] für alle fünf Proben zwischen 12 mg und 15 mg. Die Ergebnisse zeigen, dass die Abweichung zwischen den Messergebnissen der Einzelproben des MPCM vernachlässigbar klein ausfallen. Entsprechendes ist Abbildung 23 zu entnehmen. Die Darstellung der DSC-Messungen, ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$  für den Abkühlprozess, erfolgt als exothermes DSC-Signal mit negativen Werten.

Den Ergebnissen ist zu entnehmen, dass das thermische Verhalten des MPCM während des Erwärmungszyklus nahezu identisch mit dem während des Abkühlens ist. Insbesondere zeigen die Kurven, gemessen mit der repräsentativen Heiz-/Kühlrate von  $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  in Abbildung 23 einen endothermen Peak, der hauptsächlich die Phasenänderung fest-flüssig darstellt und einen exothermen Peak, der hauptsächlich den Kristallisationsprozess während der Phasenänderung flüssig-fest beschreibt. Die Schmelz-Peak-Temperatur, an dem das Maximum  $\rho \cdot C_p$  auftritt, beträgt  $24,75^\circ \text{C}$ . Im Gegensatz dazu ist zu beobachten, dass sich die Peak-Temperatur während des Kühlzyklus (Minimum  $\rho \cdot C_p$ ) bei allen Tests auf eine niedrigere durchschnittliche Erstarrungstemperatur von  $20,8^\circ \text{C}$  verschoben hat. Dies ist auf eine leichte Tendenz zur Unterkühlung des verwendeten Paraffinwachses der MPCM zurückzuführen. Darüber hinaus zeigen alle DSC-Kurven einen zweiten Peak während der Kristallisation.

Diese Reaktion ist in vielen Paraffinwachsen weit verbreitet und kann unter anderem auf einen Übergangsprozess in eine metastabile Rotatorphase bezeichnet werden, worauf später eine stabile Phase folgt [116]. Dies ist bei reinen Paraffinen während eines Phasenwechsels von flüssiger in die feste Phase üblich. Die Rotatorphase beschreibt das Phänomen, wenn sich die Molekülketten mehr oder weniger in einem Zustand der freien Drehung um ihre Achsen befinden. Das bei den Versuchen verwendete MPCM ist ein Paraffinwachs, das verschiedene n-Alkane mit unterschiedlichen Kettenlängen enthält. Das Auftreten des zweiten Peaks kann daher auf die zeitlich versetzte Phasenänderung verschiedener reiner n-Alkane oder auf den Übergang von metastabilen zu stabilen Kristallphasen reiner n-Alkane zurückzuführen sein.

Abbildung 22: Heizratentest nach [56] für das PCM Micronal, ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$ Abbildung 23: Repräsentative DSC-Kurve nach [56], ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$  für das PCM Micronal für Heizen und Kühlen.

### 3.5.2.2 DSC-Messungen PW als Einzelkomponente der PCM-RZB-Mörtel

Der Heizratentest nach [56] für das reine Phasenwechselmaterial RT25HC (PW) begann mit einer Anfangsrate von  $1,0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ . Anschließend folgten zwei weitere Heiz-/Kühlraten von  $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  und  $0,25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  (siehe Abbildung 24). Es ergab sich eine repräsentative Heiz-/Kühlrate von  $0,25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , um das Kriterium nach [56] zur Erzielung eines Temperaturdeltas zwischen den Peak-Temperaturen der aktuellen- und der nächst größeren Heiz-/Kühlrate  $\Delta\theta \leq 0,2 \text{ K}$  einzuhalten. Mit dieser Rate wurden drei Proben für das Paraffinwachs RT25HC untersucht. Diese Prüfungen können als Referenzfall mit einem vernachlässigbaren Einfluss der Heiz-/Kühlrate ( $\leq 0,25 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) auf die endgültigen Messergebnisse betrachtet werden. Die Messergebnisse der repräsentativen Heiz- und Kühlkurven sind in Abbildung 25 dargestellt.

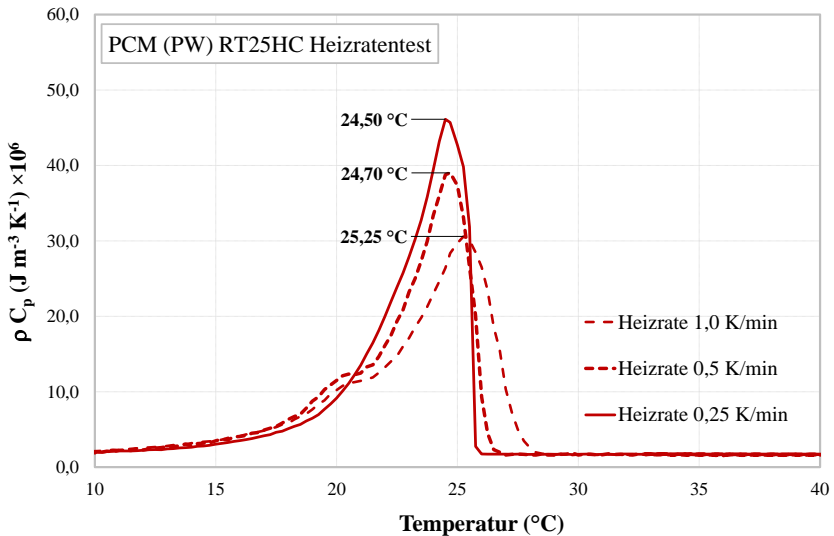


Abbildung 24: Heizratentest nach [56] für das PCM (PW) RT25HC ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$ .

Die Peak-Temperatur des Schmelzvorgangs beträgt  $24,50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Analog zu dem untersuchten MPCM ist zu beobachten, dass sich die Peak-Temperatur während des Kühlens (Minimum  $\rho \cdot C_p$ ) bei allen Tests auf eine niedrigere durchschnittliche Erstarrungstemperatur von  $22,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$  verschiebt. Entsprechend ist auch bei dem PW eine leichte Tendenz zur Unterkühlung zu verzeichnen. Darüber hinaus zeigen alle DSC-Kurven einen zweiten scharfen Peak während der Kristallisation bei einer Temperatur von  $17,50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dieser Peak ist im Vergleich zum MPCM stärker ausgeprägt. Auch bei diesem PCM kann das Phänomen unter anderem auf einen Übergangsprozess in eine metastabile Rotatorphase bezeichnet werden, worauf später eine stabile Phase folgt [116]. Das verwendete Paraffinwachs PW enthält im Vergleich zum untersuchten MPCM ebenfalls verschiedene n-Alkane mit unterschiedlichen Kettenlängen. Das Auftreten des zweiten Peaks wird daher auf die zeitlich versetzte Phasenänderung verschiedener reiner

n-Alkane oder auf den Übergang von metastabilen zu stabilen Kristallphasen reiner n-Alkane zurückgeführt. Eine klare Unterscheidung ist nach [116] nicht zu treffen.

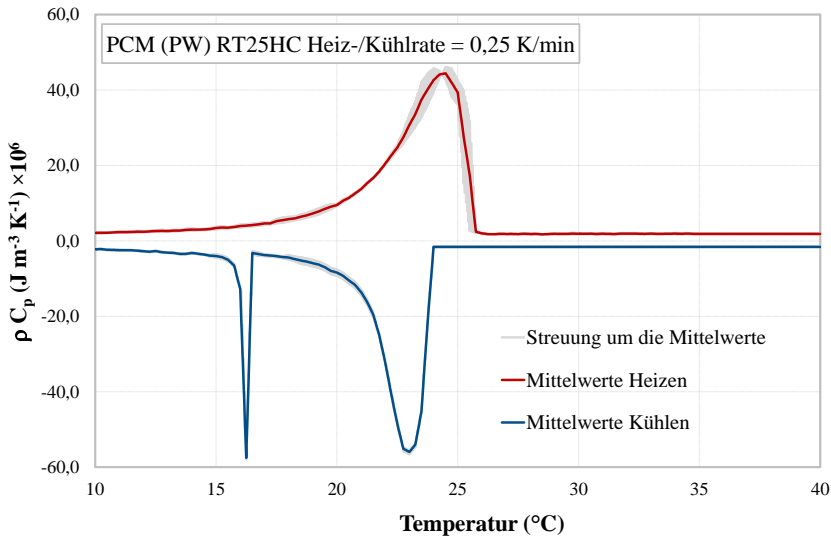


Abbildung 25: Repräsentative DSC-Kurve nach [56], ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$  für das PCM (PW) RT25HC für Heizen und Kühlen.

### 3.5.3 DSC-Messungen der Referenz-Zementsteine als Einzelkomponenten der PCM-Leime

Die DSC-Ergebnisse der zwei untersuchten Zementsteine mit einem  $w/z = 0,45$  und  $w/z = 0,3$ , ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$ , sind in Abbildung 26 dargestellt. Die DSC-Messungen wurden mit einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  durchgeführt. Das thermische Speicherverhalten der zwei verschiedenen Zementleimsysteme ist über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  durch ein ausschließlich sensibles Verhalten gekennzeichnet.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, zeigt sich für jedes der zwei Systeme im Trend ein nahezu identisches Verhalten. Das System ZL-0.3-REF mit einem  $w/z$ -Wert von  $0,30$  weist eine leicht erhöhte Wärmespeicherfähigkeit im Vergleich zu ZL-0.45-REF mit einem  $w/z$ -Wert von  $0,45$  auf. Dieser Sachverhalt ist auf die höhere Rohdichte des Systems ZL-0.3-REF mit  $1895,0 \text{ kg/m}^3$  im Gegensatz zu ZL-0.45-REF mit  $1624,5 \text{ kg/m}^3$  zurückzuführen. Des Weiteren zeigen die Ergebnisse auch eine typische Temperaturabhängigkeit der Wärmespeicherfähigkeit mit einem ansteigenden Trend bei höheren Temperaturen.

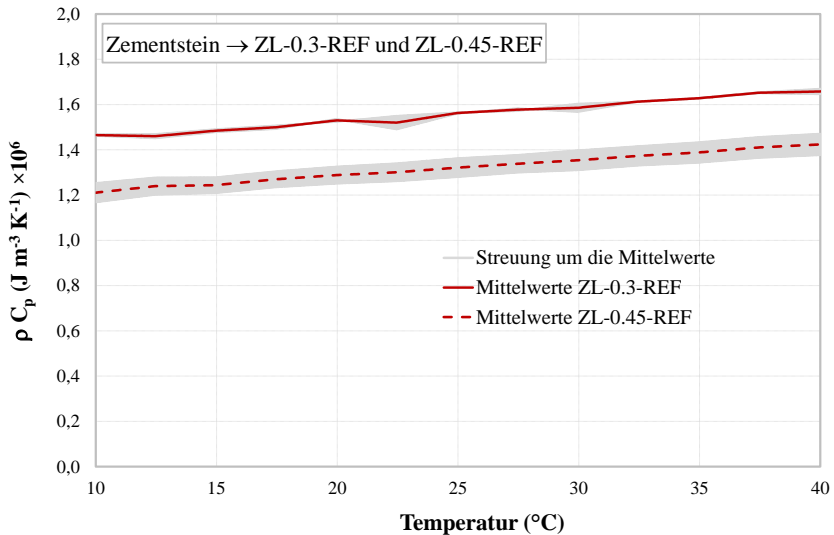


Abbildung 26: Vergleich der DSC-Ergebnisse der Zementsteine ZL-0.3-REF ( $w/z = 0,30$ ) und ZL-0.45-REF ( $w/z = 0,45$ ) ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$ , gemessen mit einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 3.5.4 DSC-Messungen Zementstein und RZB als Einzelkomponenten der PCM-RZB-Mörtel

Die DSC-Diagramme für die Einzelkomponenten der PCM-RZB-Mörtel Zementstein mit einem  $w/z$ -Wert von 0,50 sowie die Ziegelrezyklate SZB und PZB sind in Abbildung 27 aufgetragen. Das Wärmespeicherverhalten der beiden verschiedenen Ziegelrezyklate (SZB und PZB) weisen in einem vordefinierten Temperaturbereich von  $10 \text{ °C}$  bis  $40 \text{ °C}$  den gleichen Trend auf. Der  $\rho \cdot C_p$  Kurvenverlauf zeigt ein rein sensibles thermisches Materialverhalten. Damit ist den Ergebnissen ferner zu entnehmen, dass zwischen den zwei untersuchten RZB-Typen kein Unterschied im Wärmespeichervermögen festzustellen ist, d.h. die sensible Energiespeicherkapazität kann bei SZB und PZB als gleich angesehen werden.

Der Zementleim mit einem  $w/z = 0,5$  weist eine etwas höhere Wärmespeicherfähigkeit (sensibel) auf. Die Ergebnisse zeigen typischerweise einen linearen Anstieg der Wärmekapazität  $\rho \cdot C_p$  über den gesamten Temperaturbereich von  $10 \text{ °C}$  bis  $40 \text{ °C}$ . Darüber hinaus ist zu beobachten, dass die Ergebnisse eine sehr geringe Streuung um die Mittelwerte aufzeigen und damit repräsentative Messergebnisse der Einzelkomponenten vorliegen.

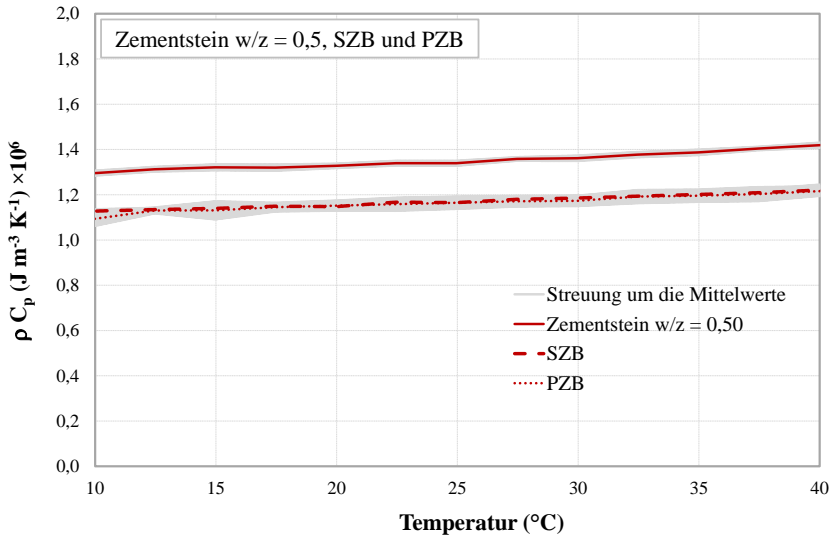


Abbildung 27: Vergleich der DSC-Ergebnisse des Zementstein w/z = 0,5, SZB und PZB ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$ , gemessen mit einer Heizrate von  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  vgl. [51].

### 3.5.5 DSC-Messungen des PCM-Leime mit 10Vol.-% und 20 Vol.-% MPCM

Zur Charakterisierung der PCM-Leim Komposite (Zementstein plus MPCM) wurden hinsichtlich ihrer Energieaufnahme während der Schmelz- und Verfestigungsprozesse der integrierten MPCM bei wechselnden Phasenänderungen, Differential Scanning Calorimetry (DSC) Messungen für jede der PCM-Leim Mischungen durchgeführt.

Die bis zu 28 Tage ausgehärteten und darrgetrockneten Proben wurden in Aluminium-DSC-Tiegeln vorbereitet. Letztere haben einen Durchmesser von 0,6 mm und eine maximale Volumenkapazität von  $40 \mu\text{Liter}$ . Die Tiegel wurden maximal zu drei Viertel der Volumenkapazität gefüllt. Die Probenmasse betrug für jede Mischung im darrgetrockenen Zustand  $35 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$ .

Analog zu den Messungen der reinen MPCM erfolgte zu Beginn der Messreihe ein Heizra-  
tentest nach [56]. Aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit des Materialkomposits im Vergleich zum reinen MPCM ergab sich die hinreichend genaue Heiz-/Kühlrate zu  $1,0 \text{ K/min}$ . Mit dieser wurden die Messungen der PCM-Leime durchgeführt. Die Messung jeder PCM-Leim Mischung bestand aus drei Einzelproben. Abbildung 28 und Abbildung 29 zeigen die Ergebnisse der DSC-Messungen ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$ .

Der Heizprozess ist als endotherme DSC-Kurve und der Abkühlprozess als exotherme DSC-Kurve mit negativen Werten abgebildet. Bis zum Erreichen des Phasenwechselbereichs (Onset-Temperatur) und nach dem Phasenwechselbereich (Offset-Temperatur) weisen alle Mi-

schungen ein sensibles Wärmespeicherverhalten auf. Das thermische Verhalten der in Abschnitt 3.5.2.1 beschriebenen MPCM zeichnet sich gleichermaßen bei den PCM-Leimkompositen ab. Die Schmelzpeaktemperatur ergibt sich für alle untersuchten PCM-Leim Systeme zu 24,75 °C. Die Peaktemperatur der Abkühlversuche verschiebt sich bei allen Versuchen hin zu einer niedrigeren durchschnittlichen Erstarrungstemperatur von 20,8° C.

Dieses Phänomen ist auf eine leichte Tendenz zur Unterkühlung des verwendeten MPCM zurückzuführen. Ferner stellt sich auch der zweite Peak beim Abkühlprozess dar (vgl. Abschnitt 3.5.2.1). Mit diesen Ergebnissen kann gezeigt werden, dass sich auch bei einem Komposit aus den Einzelkomponenten MPCM und der Zementsteine ZL-0.3-REF sowie ZL-0.45-REF die gleichen charakteristischen Peaktemperaturen der verwendeten MPCM ergeben.

Beim dem Vergleich der Systeme mit 20 Vol.-% und 10 Vol.-% kann jedoch klar erkannt werden, dass der latente Anteil der Wärmespeicherfähigkeit der Zementsteine mit 20% MPCM Volumenanteil zu erwartender Weise wesentlich höher ist als die entsprechende Kapazität der Mischungen mit 10% MPCM Volumenanteil.

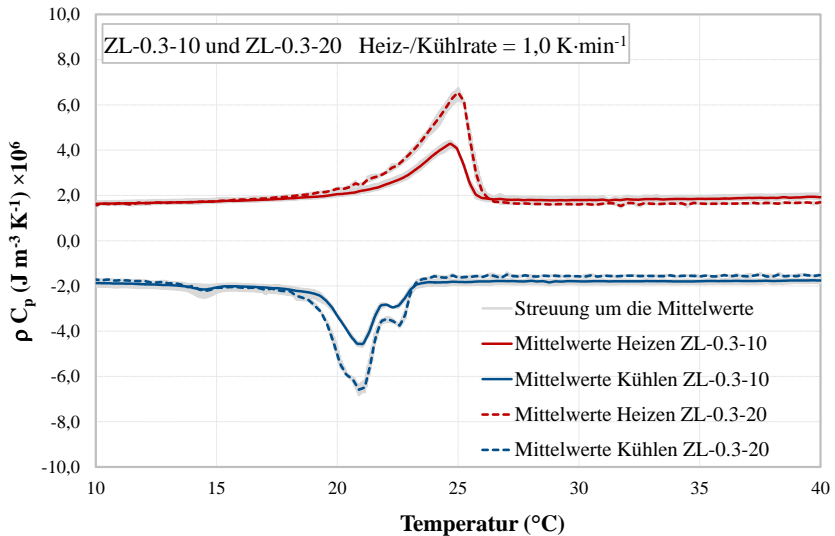


Abbildung 28: DSC-Ergebnisse der ZL-0.3-10 und ZL-0.3-20 Mischungen ausgedrückt in  $\rho C_p$ , gemessen mit einer Heizrate von  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  vgl. [117].



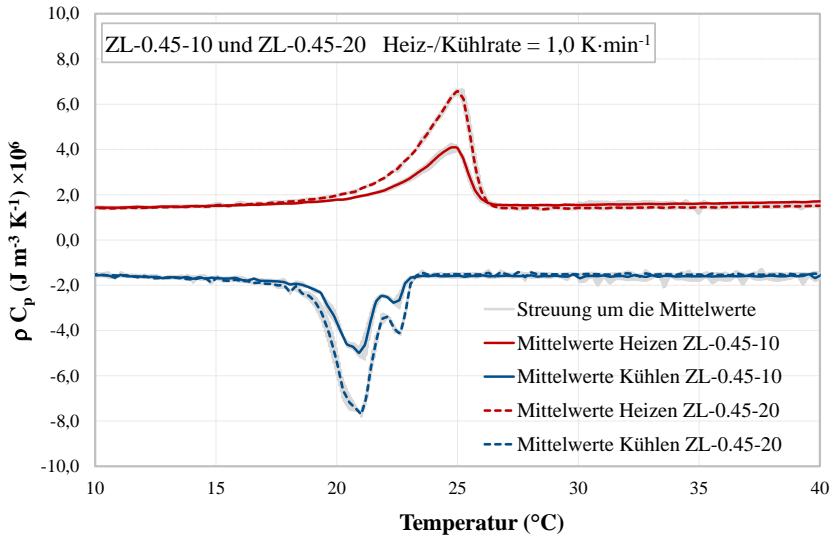


Abbildung 29: DSC-Ergebnisse der ZL-0.45-10 und ZL-0.45-20 Mischung ausgedrückt in  $\rho \cdot C_p$ , gemessen mit einer Heizrate von in  $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  vgl. [117].

## 3.6 Messungen der Wärmeleitfähigkeit

### 3.6.1 Methodik

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit der Wärmeleitfähigkeitsmessmethode „Hot Disk“ bestimmt. Die Messung basiert auf der „Transient Plane Source“ Methode. Hierfür müssen massenkonstante Proben aus dem Ofen bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichts etwa drei Tage in der Messumgebung gelagert werden. Innerhalb der Probekörper wird ein dynamisches Temperaturfeld aufgebaut, indem eine Sonde einen Wärmeimpuls in Abhängigkeit der Zeit in Form einer schrittweisen Funktion erzeugt.

Der entstehende Temperaturanstieg in der Sonde wird als Funktion der Zeit gemessen, wodurch die Sonde als Temperatur-Messfühler sowie als Heizquelle fungiert. Abhängig vom Sondentyp und weiteren gerätespezifischen Randbedingungen kann das Temperaturverhalten der Probe durch ein analytisches Modell ausgewertet werden. Der Messbereich reicht von  $0,01$  bis  $400 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  und es kann in Umgebungstemperaturen bis ca.  $300 \text{ °C}$  gemessen werden. Die Messdauer beträgt im Schnitt nur ca. eine Minute und die Probekörpergeometrie ist bei zwei vorhandenen Teilen weitestgehend beliebig wählbar.

### 3.6.2 Wärmeleitfähigkeit des PCM-Leim Systems

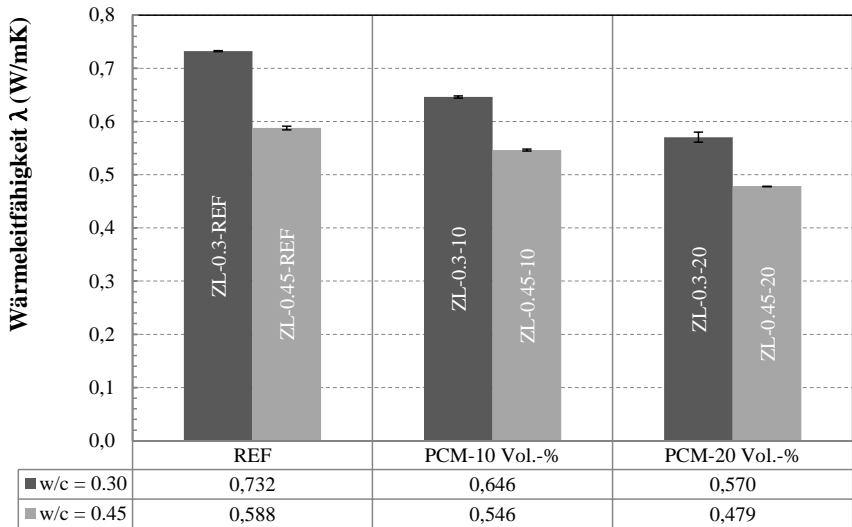


Abbildung 30: Wärmeleitfähigkeit der PCM-Leime mit und ohne MPCM vgl. [117].

### 3.6.3 Wärmeleitfähigkeit des PCM-RZB-Mörtel Systems

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit des PCM-Recyclingmörtels erfolgte an jeweils drei Probekörpern der Referenzmischung, 65%-Mischung und 80%-Mischung. Aus den gemessenen Werten wird ein Mittelwert gebildet, welcher die Wärmeleitfähigkeit bei Raumtemperatur (20 °C) für die entsprechende Mischung beschreibt. Demnach ist keine temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit für die spätere Simulation verfügbar. Die Messeinstellungen für eine brauchbare Messung wurden zuvor bestimmt, wodurch alle Ergebnisse in die Auswertung miteinbezogen werden können.

In Abbildung 31 sind die mittleren gemessenen Wärmeleitfähigkeiten der drei Mischungen mit deren unterschiedlichen Füllgraden dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit Zunahme des Füllgrades die Wärmeleitfähigkeit sinkt. Dieser Trend ist vermutlich mit dem zusätzlichen Lufteintrag durch die PCM-Rezyklate begründet. Unter Berücksichtigung der Streuungen um die Mittelwerte, sind die Abweichungen der Wärmeleitfähigkeiten der Referenzmischung im Vergleich zu den PCM-Mischungen jedoch als gering zu bewerten.

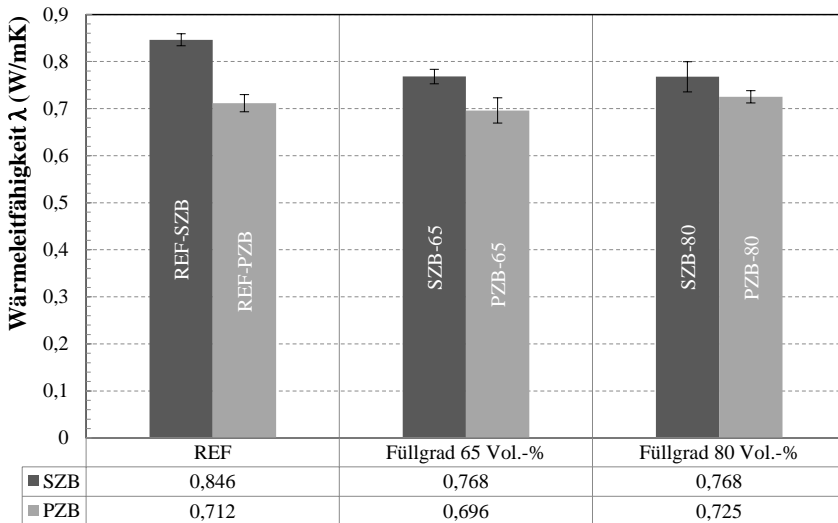


Abbildung 31: Wärmeleitfähigkeit der PCM-RZB-Mörtel mit und ohne PCM vgl. [51].

### 3.7 Messung mechanischer Eigenschaften

Die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften wurde nur zur Erlangung zusätzlicher Informationen durchgeführt. Primäres Ziel war die Untersuchung der thermischen Eigenschaften. Um die mechanischen Eigenschaften der hergestellten Baustoffsysteme zu charakterisieren, wurden prismatische Proben sowohl unter Biegung als auch unter Druck gemäß den in EN 196-1 [114] beschriebenen Verfahren geprüft.

Sowohl bei den PCM-Leim Systemen als auch bei den PCM-RZB-Mörteln kann eine ansteigende Reduktion der Biegezug- und Druckfestigkeiten mit zunehmendem PCM-Gehalt festgestellt werden. Ferner reduzieren sich die Festigkeiten mit zunehmendem w/z-Verhältnis bei den PCM-Leim Mischungen. Diese Ergebnisse stimmen weitgehend mit der dokumentierten Literatur in Abschnitt 2.2.3 überein. Dieser Effekt ist auf die Zugabe von MPCM bzw. PCM-RZBs bei den PCM-RZB-Mörteln zurückzuführen. Mehrere Einflussfaktoren, wie die geringere mechanische Festigkeit der MPCM, die fehlende Grenzflächenhaftung zwischen Zementmatrix und MPCM bzw. PCM-RZBs sowie das mögliche Vorhandensein von zusätzlichen Luftblasen bei der Zugabe von PCM-Trägersystemen können die Festigkeitsabnahmen der Kompositmaterialien begründen. Genauere Informationen zu den mechanischen Eigenschaften der untersuchten Baustoffkomposite sind Anhang A2.1 und A2.2 zu entnehmen.

## 4 Homogenisierung der thermischen Materialkennwerte auf Meso-Ebene

Dieses Kapitel beschreibt die Ermittlung der effektiven thermischen Materialkennwerte der voneinander unabhängigen Baustoffkomposite PCM-Leime und PCM-RZB-Mörtel, die als Eingabeparameter für die numerische Simulation unter Punkt 5 dienen. Diesbezüglich erfolgt die Homogenisierung der effektiven Wärmespeicherkapazität  $\rho \cdot C_{eff}$  unter Punkt 4.1 und der effektiven Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{eff}$  unter Punkt 4.2. Die mesoskopischen Modellansätze zur Homogenisierung der effektiven thermischen Materialkennwerte der Komposite, basieren auf den unter Punkt 3 experimentell ermittelten Kennwerten der Einzelkomponenten.

### 4.1 Modellansatz zur Homogenisierung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit

Die Wärmespeicherfähigkeit eines Baustoffes, welche die gespeicherte Energie pro Materialvolumen beschreibt, ergibt sich durch die Multiplikation der Rohdichte  $\rho$  mit der spezifischen Wärmekapazität  $C$  des Materials. Der gewählte Modellansatz der effektiven Wärmespeicherfähigkeit basiert auf der Homogenisierung eines heterogenen Baustoffsystems zusammengesetzt aus  $n$  Einzelkomponenten. Sowohl die Rohdichte  $\rho_n$ , als auch die spezifischen Wärmekapazitäten  $C_n$  der Einzelkomponenten werden hierbei einzeln für jede Baustoffeinzelkomponente nach standardisierten Messmethoden experimentell bestimmt.

Die spezifische Wärmekapazität eines homogenisierten Kompositmaterials weist keine morphologischen Effekte auf, sodass nach allgemeinem Wissensstand eine additive Betrachtungsweise der spezifischen Wärmekapazität von Einzelkomponenten eines heterogenen Stoffes vorgenommen werden kann. Die Homogenisierung der Rohdichten kann nach dem gleichen Ansatz erfolgen und demnach der allgemeinen Mischtheorie entsprechen.

Dementsprechend erfolgt in dieser Arbeit die Modellierung der homogenisierten Wärmespeicherkapazität ausgedrückt als „Effektive Wärmespeicherfähigkeit“ ( $\rho \cdot C_{eff}$ ) in Form einer Parallelschaltung von  $n$  Einzelkomponenten gewichtet über deren Volumenanteile  $V$ . Der Faktor  $\chi$  stellt in diesem Zusammenhang den volumetrischen Wichtungsfaktor dar. In Abbildung 32 ist das parallele Modell von  $\rho \cdot C_{eff}$  schematisch dargestellt.

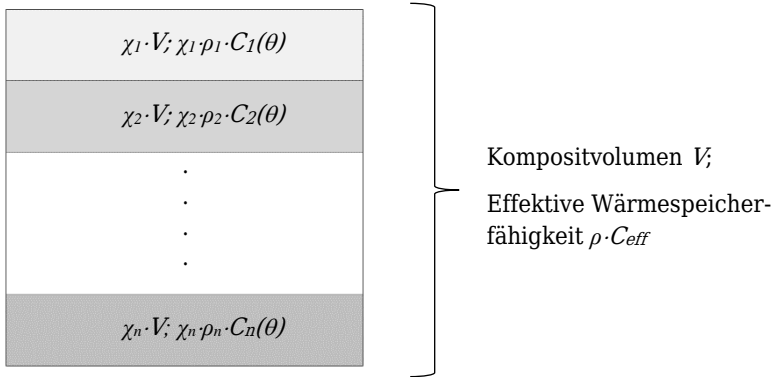


Abbildung 32: Schematische Darstellung eines parallelgeschalteten Kompositmaterials.

Mit den Volumenanteilen von Einzelkomponenten  $\chi_1$  bis  $\chi_n$  eines Kompositmaterials ergibt sich in Gleichung Gl. (35) durch Addition das homogenisierte Volumen  $V$  eines solchen Komposits zu:

$$V = \chi_1 \cdot V + \chi_2 \cdot V + \dots + \chi_n \cdot V \quad (35)$$

$$V = \sum_{i=1}^n \chi_i \cdot V \quad (36)$$

Die Multiplikation der Volumenanteile von Einzelkomponenten mit deren spezifischen Rohdichten sowie temperaturabhängigen Wärmekapazitäten und deren anschließende Addition ergibt ein homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  eines Komposits.

$$\rho \cdot C_{eff}(\theta) = \chi_1 \cdot \rho_1 \cdot C_1(\theta) + \chi_2 \cdot \rho_2 \cdot C_2(\theta) + \dots + \chi_n \cdot \rho_n \cdot C_n(\theta) \quad (37)$$

$$\rho \cdot C_{eff}(\theta) = \sum_{i=1}^n \chi_i \cdot \rho_i \cdot C_i(\theta) \quad (38)$$

#### 4.1.1 Anwendung des homogenisierten Modells

Die mesoskopische Modellierung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit basiert auf der Annahme, dass die untersuchten Baustoffsysteme PCM-Leime und PCM-RZB-Mörtel als Kontinuum und homogene Medien betrachtet werden können. Mit der zuvor genannten parallelen

Homogenisierungstechnik erfolgt die Modellierung der effektiven Wärmespeicherkapazität  $\rho \cdot C_{eff}$  der zwei untersuchten Baustoffsysteme unter Verwendung von den Volumenanteilen jeder einzelnen Komponente wie Zementstein, RZBs und PCM, bzw. MPCM. Genauer gesagt, verschmiert das Modell auf Basis von Gleichung Gl. (40) die spezifischen Rohdichten und Wärmekapazitäten der Einzelkomponenten hin zu einem homogenisierten Materialparameter  $\rho \cdot C_{eff}$  (siehe Abbildung 33).

Die spezifischen Wärmekapazitäten  $C$  der Einzelkomponenten wurden im Rahmen dieser Arbeit experimentell aus DSC-Messungen bestimmt (siehe Abschnitt 3.5.2) und ergaben multipliziert mit deren Rohdichten  $\rho$  (siehe Tabelle 9) die Wärmespeicherfähigkeiten der Einzelkomponenten. Der Zementstein und die RZB verbleiben in fester Phase, während die PCM und MPCM die Phase von einem festen in einen flüssigen Zustand und umgekehrt wechseln können (siehe Tabelle 10 und Tabelle 12). Darüber hinaus hat die spezifische Wärmekapazität aller Feststoffkomponenten, d.h. Zementstein und RZB, nur einen sensiblen Anteil, während das PCM (PW) und MPCM eine scheinbare spezifische Wärmekapazität  $C_{app,PCM}(\theta)$ , bzw.  $C_{app,MPCM}(\theta)$  aufweisen, die ein zusätzliches latentes Verhalten innerhalb des Temperaturbereichs der Phasenänderung beinhaltet. Die spezifischen Parameter  $C_{app,PCM}(\theta)$ , bzw.  $C_{app,MPCM}(\theta)$  werden durch Kombination bzw. Addition der sensiblen Komponenten vor und nach dem Phasenwechsel und der ersten Ableitung  $\partial H / \partial \theta$  der Phasenwechselenthalpie  $H$  in Bezug auf die Temperatur  $\theta$  angewendet.

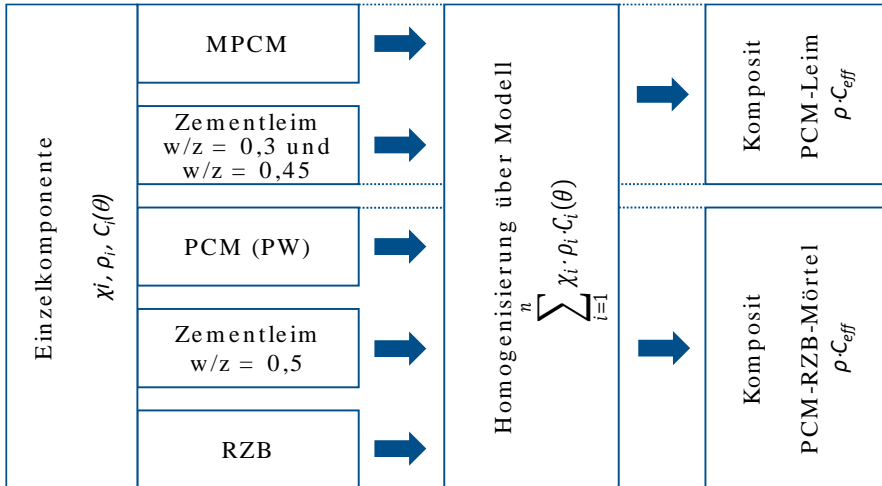


Abbildung 33: Schematische Darstellung zur Modellierung des effektiven Wärmespeichervermögens  $\rho \cdot C_{eff}$  der untersuchten Baustoffsysteme.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass Gleichungen Gl. (37) und Gl. (38) als homogenisiertes Modell auch für Kompositmaterialien mit mehreren PCM und unterschiedlichen Phasenwechseltemperaturen anzuwenden ist. Aufgrund der morphologischen Unabhängigkeit

kann jedes PCM mit dessen Volumenanteil  $\chi$  und zugehöriger  $\rho \cdot C_{app}(\theta)$ -Kurve additiv in das Modell integriert werden.

Tabelle 9: Experimentell bestimmte Rohdichten  $\rho$  der Ausgangskomponenten.

Nr.	Name der Mischung	MPCM (Vol.-%)	w/z-Wert	Rohdichte $\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
1	ZL-0.3-REF	0	0,30	1895,0
2	ZL-0.45-REF	0	0,30	1624,5
3	MPCM	100	0,30	950,0

#### 4.1.1.1 Modellierte Wärmespeicherfähigkeit der PCM-Leime

Die Modellierung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit für das Baustoffsystem PCM-Leim erfolgt über die Homogenisierung der zwei Einzelkomponenten Zementstein und MPCM. Hierbei werden die Wärmespeicherfähigkeit des Zementsteins  $\rho \cdot C_{Zementst.}(\theta)$ , bestehend aus fester Zementsteinphase und Luft sowie die scheinbare Wärmespeicherfähigkeit des MPCM,  $\rho \cdot C_{app,MPCM}(\theta)$  nach Gleichung Gl. (37) homogenisiert. Die Berücksichtigung der Volumenanteile jeder Einzelkomponente am gesamten Kompositvolumen erfolgt mittels dem Wichtungsfaktor  $\chi$ .

Tabelle 10: Wärmespeicherkapazität der Einzelkomponenten Zementstein und MPCM.

Zementstein	MPCM
$\rho \cdot C_{Zementst.}$ Feste Phase	$\rho \cdot C_{app,MPCM}$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> { <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">Flüssige Phase</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">Phasenwechsel</div> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-right: 5px;">Feste Phase</div> </div>

#### PCM-Leim:

$$\rho \cdot C_{eff, PCM-Zementstein}(\theta) = \chi_{Zementst.} \cdot \rho \cdot C_{Zementst.}(\theta) + \chi_{PCM} \cdot \rho \cdot C_{app,MPCM}(\theta) \quad (39)$$

Basierend auf dem homogenisierten Modellansatz zur Beschreibung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit eines Kompositwerkstoffes werden zehn verschiedene Mischungszusammensetzungen der PCM-Leime modelliert und numerisch untersucht. Die Mischungen beinhalten zwei Wasser/Zement Werte, w/z = 0,3 und w/z = 0,45. Für jeden w/z-Wert wurden eine

Referenzmischung mit 0 Vol.-% MPCM sowie Mischungen mit 5, 10, 20 und 30 Vol.-% MPCM modelliert. Die Mischungen sind Tabelle 11 zu entnehmen.

Tabelle 11: Numerisch untersuchte Mischungen der PCM-Leime.

Nr.	Name der Mischung	Zementstein (Vol.-%)	MPCM (Vol.-%)	w/z-Wert
1	ZL-0.3-REF	100	0	0,30
2	ZL-0.3-5	95	5	0,30
3	ZL-0.3-10	90	10	0,30
4	ZL-0.3-20	80	20	0,30
5	ZL-0.3-30	70	30	0,30
6	ZL-0.45-REF	100	0	0,45
7	ZL-0.45-5	95	5	0,45
8	ZL-0.45-10	90	10	0,45
9	ZL-0.45-20	80	20	0,45
10	ZL-0.45-30	70	30	0,45

Unter Verwendung der in Abschnitt 3.5.2 experimentell bestimmten Wärmespeicherfähigkeiten der Einzelkomponenten und der Anwendung der Gleichung Gl. (39) ergeben sich die in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellten effektiven Wärmespeicherfähigkeiten in Abhängigkeit der Temperatur für den Aufheizprozess und in Abbildung 36 sowie Abbildung 37 für den Abkühlprozess.

In den modellierten  $\rho \cdot C_{eff}$  Kurven werden die latenten Effekte der integrierten PCM mit der Ausbildung eines oder mehrerer Peaks im Temperaturbereich des Phasenwechsels abgebildet. Dabei folgen die Peaks innerhalb der Kurvenverläufe analog dem Verlauf der Messkurven der MPCM als Einzelkomponente aus Abschnitt 3.5.2.1.



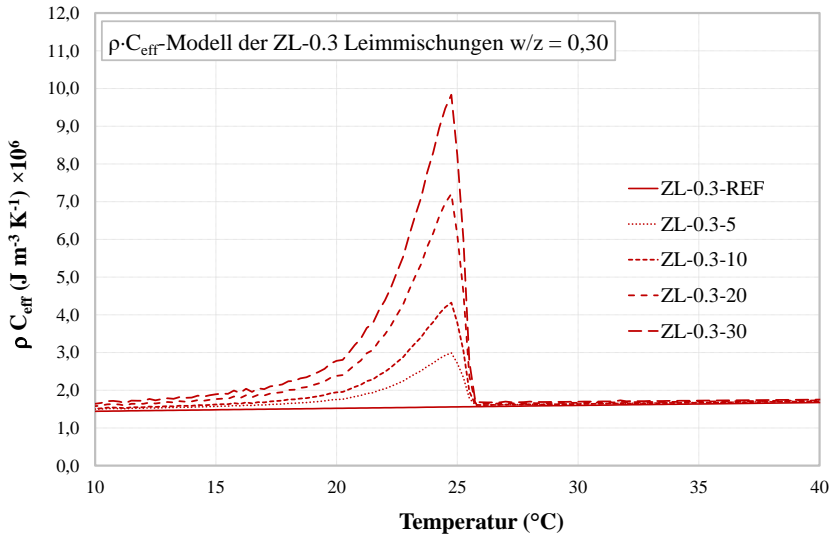


Abbildung 34: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ -Modell für das Aufheizen der ZL-0.3 PCM-Leime w/z = 0,3.

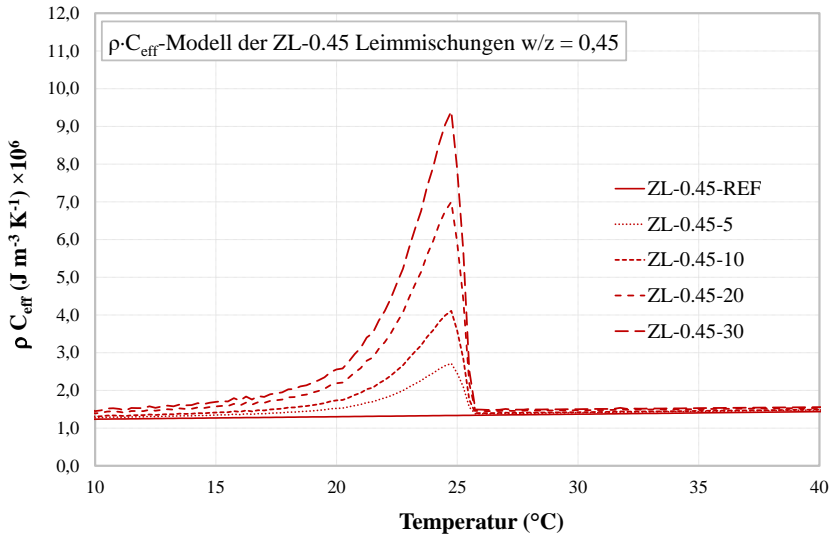


Abbildung 35: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ -Modell für das Aufheizen der ZL-0.45 PCM-Leime w/z = 0,45.

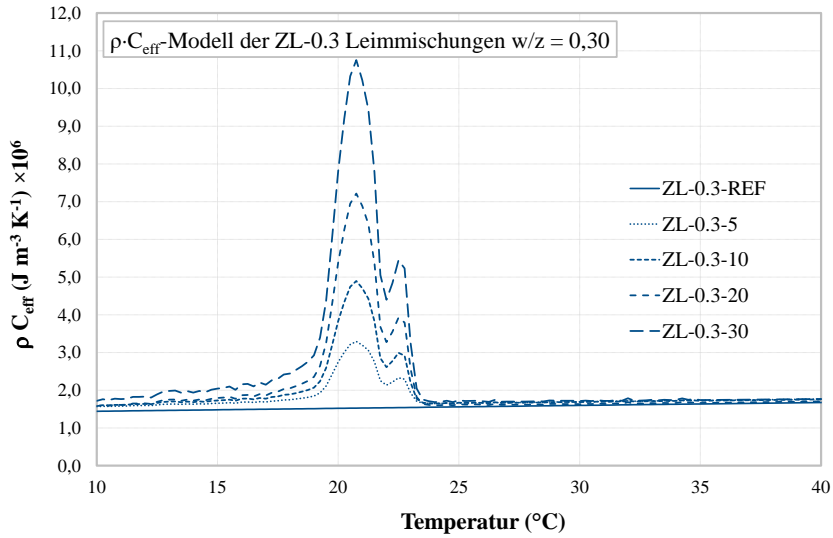


Abbildung 36: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell für das Abkühlen der ZL-0.3 PCM-Leime  $w/z = 0,3$ .

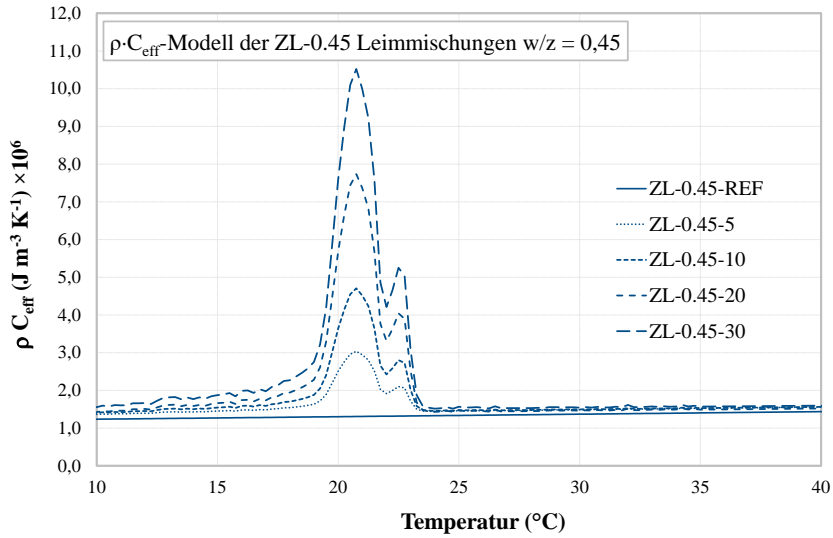


Abbildung 37: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell für das Abkühlen der ZL-0.45 PCM-Leime  $w/z = 0,45$ .

#### 4.1.1.2 Unabhängiger Vergleich zwischen $\rho \cdot C_{eff}$ Modell und DSC-Versuchen

Als Nachweis der Funktionalität des homogenisierten Modellansatzes der effektiven Wärmespeicherfähigkeit, werden für die untersuchten Kompositmaterialien vier modellierte  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$ -Kurven der Mischungen ZL-0.3-10, ZL-0.3-20, ZL-0.45-10 und ZL-0.45-20 als repräsentative Mischungen mit den unter Abschnitt 3.5.2 dargestellten zugehörigen experimentellen DSC-Kurven verglichen. Die Ergebnisse des unabhängigen Vergleichs sind Abbildung 38 bis Abbildung 41 zu entnehmen. Zur besseren Darstellung sind die modellierten Kurven des Abkühlprozesses hierbei analog zum exothermen DSC-Signal als negative effektive Wärmespeicherfähigkeit angegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass eine gute Übereinstimmung zwischen dem Modellansatz und den experimentell gewonnenen Werten vorliegt. Insbesondere der Aufheizprozess kann mit einer maximalen Abweichung von  $< 3\%$ , bezogen auf die gespeicherte Gesamtenergie in  $\text{J/m}^3$  im angegebenen Temperaturintervall von  $10^\circ\text{C}$  bis  $40^\circ\text{C}$ , sehr gut abgebildet werden. Die maximale Abweichung des Modells des Kühlprozesses beläuft sich auf  $< 5\%$ . Es ist zu erwähnen, dass die Abweichungen zwischen Modell und DSC-Experiment sehr nahe an den Abweichungen zu den Mittelwerten der experimentellen DSC-Ergebnisse liegen. Dementsprechend kann das homogenisierte Modell der effektiven Wärmespeicherfähigkeit als effektiver Materialparameter zur weiteren Modellierung des thermischen Verhaltens der zu untersuchenden PCM modifizierten Baustoffsysteme herangezogen werden.

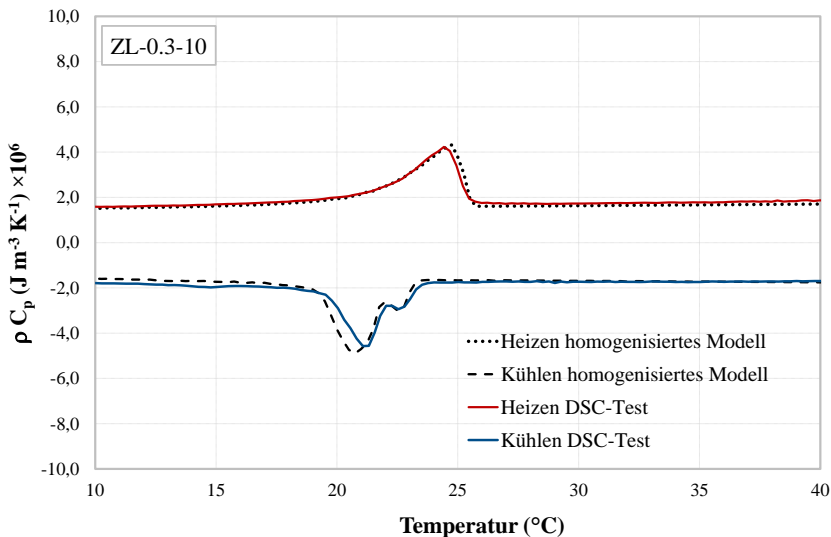


Abbildung 38: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell der Mischung ZL-0.3-10 im Vergleich zu den unabhängigen DSC-Versuchen.

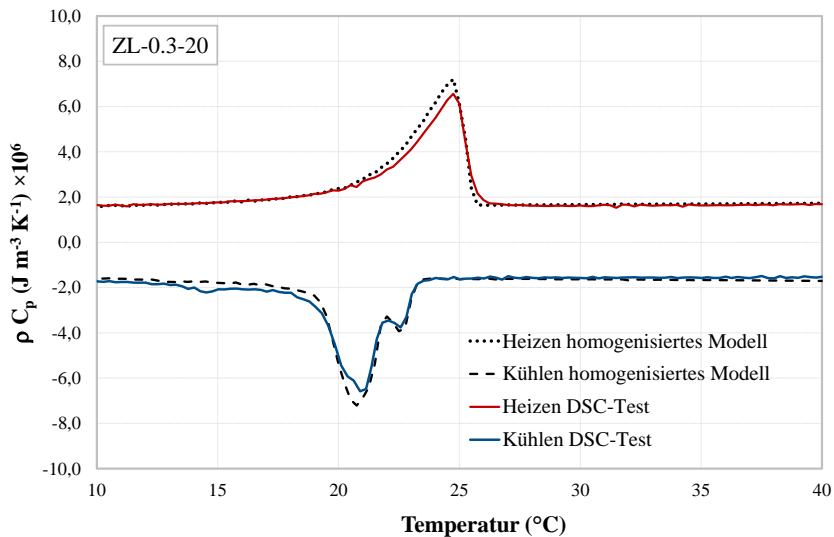


Abbildung 39: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell der Mischung ZL-0.3-20 im Vergleich zu den unabhängigen DSC-Versuchen.

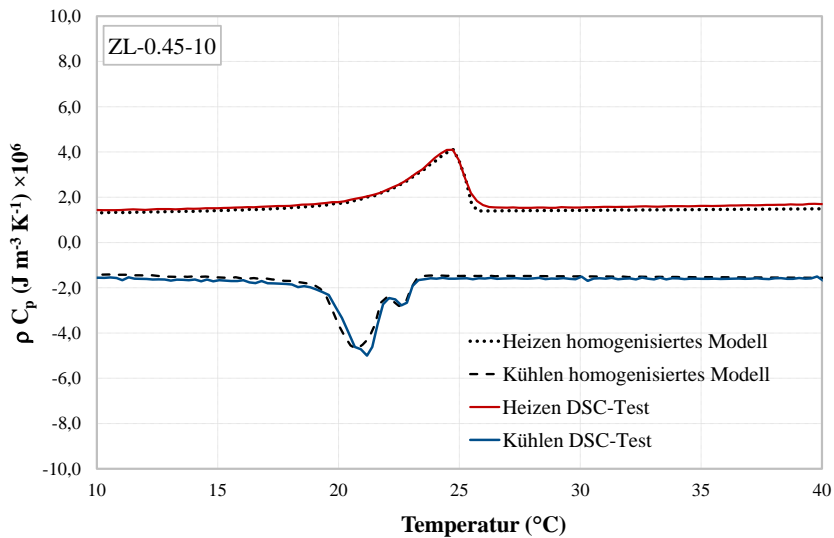


Abbildung 40: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell der Mischung ZL-0.45-10 im Vergleich zu den unabhängigen DSC-Versuchen.

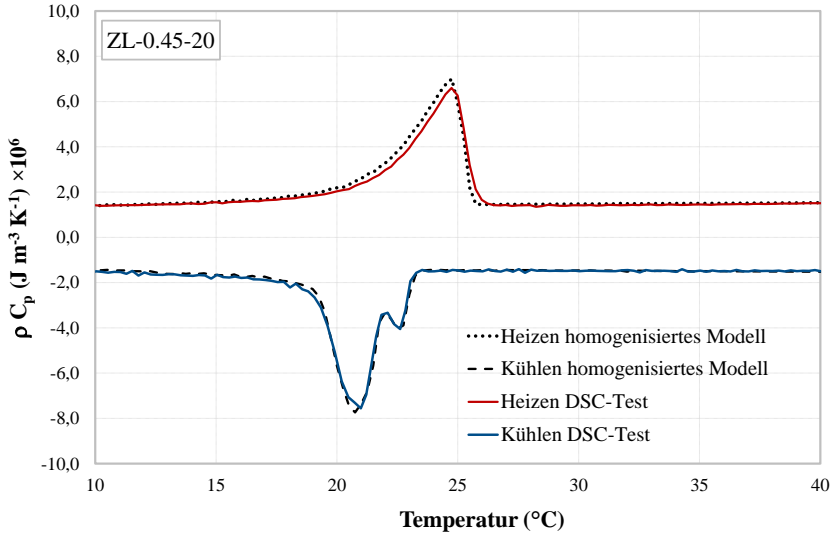


Abbildung 41: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell der Mischung ZL-0.45-20 im Vergleich zu den unabhängigen DSC-Versuchen.

#### 4.1.1.3 Modellerte Wärmespeicherfähigkeit der PCM-RZB-Mörtel

Die Modellierung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit des Baustoffsystems PCM-RZB-Mörtel wird analog zu dem PCM-Leim System unter Abschnitt 4.1.1.1 durchgeführt. Die Wärmespeicherfähigkeit der PCM-RZB-Mörtel ergibt sich durch die Homogenisierung der Wärmespeicherfähigkeiten der rezyklierten Gesteinskörnungen  $\rho \cdot C_{RZB}(\theta)$ , Zementstein  $\rho \cdot C_{Zementst.}(\theta)$ , bestehend aus fester Zementsteinphase und Luft sowie der scheinbaren Wärmespeicherfähigkeit des PCM,  $\rho \cdot C_{app,PCM}(\theta)$  nach Gleichung Gl. (41). Die Wärmespeicherfähigkeit des Verbundwerkstoffs PCM-RZB-Mörtel wird nach dem unter Abschnitt 4.1 genannten Verfahren in zwei aufeinanderfolgenden Schritten ermittelt. Zunächst werden die PCM dotierten Gesteinskörner PCM-RZBs, bestehend aus den Einzelkomponenten RZB ( $\rho \cdot C_{RZB}(\theta)$ ) und PCM ( $\rho \cdot C_{app,PCM}(\theta)$ ) betrachtet. Mit den jeweiligen Volumenanteilen  $\chi$  der Einzelkomponenten erfolgt die Homogenisierung des kombinierten  $\rho \cdot C_{eff,PCM-RZB}(\theta)$  (siehe Gleichung Gl. (40)). Auf der Compositebene (PCM-RZB-Mörtel) wird anschließend ein homogenisiertes Gesamtsystem der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  durch Gewichtung der Wärmespeicherkapazitäten  $\rho \cdot C_{Zementst.}(\theta)$  und  $\rho \cdot C_{eff,PCM-RZB}(\theta)$  der einzelnen Materialkomponenten nach ihren Volumenanteilen  $\psi$  bestimmt (siehe Gl. (41)).

Tabelle 12: Wärmespeicherkapazität der Einzelkomponenten Zementstein, RZB und PCM.

Zementstein	RZB	PCM
$\rho \cdot C_{\text{Zementst.}}$ Feste Phase	$\rho \cdot C_{\text{RZB}}$ Feste Phase	$\rho \cdot C_{\text{app,PCM}}$ <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> { <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; text-align: left; padding-left: 5px;"> Flüssige Phase  Phasenwechsel  Feste Phase </div> </div>

**PCM-RZB:**

$$\rho \cdot C_{\text{eff, PCM-RZB}}(\theta) = \chi_{\text{RZB}} \cdot \rho \cdot C_{\text{RZB}}(\theta) + \chi_{\text{PCM}} \cdot \rho \cdot C_{\text{app,PCM}}(\theta) \quad (40)$$

**PCM-RZB-Mörtel:**

$$\rho \cdot C_{\text{eff}}(\theta) = \psi_{\text{Zementst.}} \cdot \rho \cdot C_{\text{Zementst.}}(\theta) + \psi_{\text{PCM-RZB}} \cdot \rho \cdot C_{\text{eff, PCM-RZB}}(\theta) \quad (41)$$

Auf Grundlage von Gleichungen Gl. (40) und Gl. (41) werden die  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ -Kurven zwölf verschiedener Mischungszusammensetzungen der PCM-RZB-Mörtel modelliert und numerisch untersucht. Die Untersuchung erfolgt an PCM-RZB-Mörteln mit zwei verschiedenen Ziegelrezyklaten SZB als Standardziegelbruch und PZB als hochporöser Ziegelbruch. Für jede Ziegelbruchart werden eine Referenzmischung ohne PCM sowie Mischungen mit einem PCM-Füllgrad von 65 Vol.-% und 80 Vol.-% bezogen auf den offenen Kapillarporenraum modelliert. Jedes der SZB und PZB PCM-RZB-Mörtel Kompositsysteme liegt mit einem Zement zu RZB Verhältnis (Z/RZB) von Z/RZB = 60/40 und Z/RZB = 40/60 vor. Dabei basieren die Kompositsysteme mit dem Verhältnis Z/RZB = 60/40 auf den Mischungsentwürfen der unter Abschnitt 3.4 experimentell untersuchten Baustoffsysteme. Zusätzlich zu diesen Mischungszusammensetzungen soll eine weitere Mischungszusammensetzung mit einem höheren PCM-RZB Gehalt bzw. einem Z/RZB = 40/60 Verhältnis numerisch untersucht werden. Die untersuchten Mischungen sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13: Numerisch untersuchte Mischungen der PCM-RZB-Mörtel.

Nr.	Name der Mischung	Zementstein (Vol.-%)	PCM-RZB (Vol.-%)	PCM- Füllgrad (Vol.-%)
1	M-REF-SZB (Z/RZB = 60/40)	60	40	0
2	M-SZB-65 (Z/RZB = 60/40)	60	40	65
3	M-SZB-80 (Z/RZB = 60/40)	60	40	80
4	M-REF-SZB (Z/RZB = 40/60)	40	60	0
5	M-SZB-65 (Z/RZB = 40/60)	40	60	65
6	M-SZB-80 (Z/RZB = 40/60)	40	60	80
7	M-REF-PZB (Z/RZB = 60/40)	60	40	0
8	M-PZB-65 (Z/RZB = 60/40)	60	40	65
9	M-PZB-80 (Z/RZB = 60/40)	60	40	80
10	M-REF-PZB (Z/RZB = 40/60)	40	60	0
11	M-PZB-65 (Z/RZB = 40/60)	40	60	65
12	M-PZB-80 (Z/RZB = 40/60)	40	60	80

Die unter Abschnitt 3.5.2 bestimmten Wärmespeicherfähigkeiten der Einzelkomponenten PCM (PW) und RZB werden unter Anwendung der Gleichung Gl. (40) zu den  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurven der PCM-RZB homogenisiert. Anschließend können, auf Basis von Gleichung Gl. (41) und den Einzelkomponenten PCM-RZB und Zementstein, die temperaturabhängigen effektiven Wärmespeicherkapazitäten der PCM-RZB-Mörtel berechnet werden.

In den modellierten  $\rho \cdot C_{eff}$  Kurven werden die latenten Effekte der integrierten PCM mit der Ausbildung eines oder mehrerer Peaks im Temperaturbereich des Phasenwechsels abgebildet. Bei den Kristallisationskurven sind deutlich die multiplen exothermen Peaks der Kristallisationskurve des verwendeten PCM PW als Einzelkomponente (Abschnitt 3.5.2.2) zu sehen. In Abbildung 42 und Abbildung 43 sind die  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurven für den Aufheizprozess und in Abbildung 44 sowie Abbildung 45 für den Abkühlprozess visualisiert.

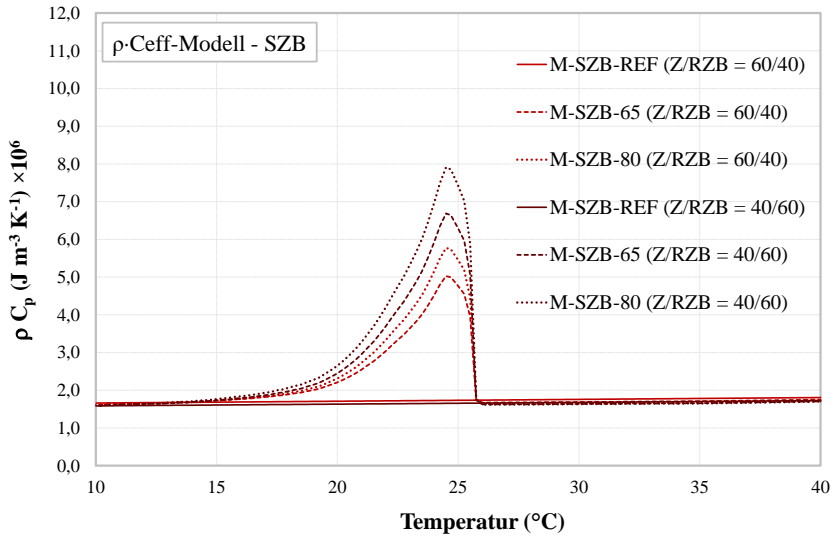


Abbildung 42: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell für das Aufheizen der PCM-RZB-Mörtel für SZB.

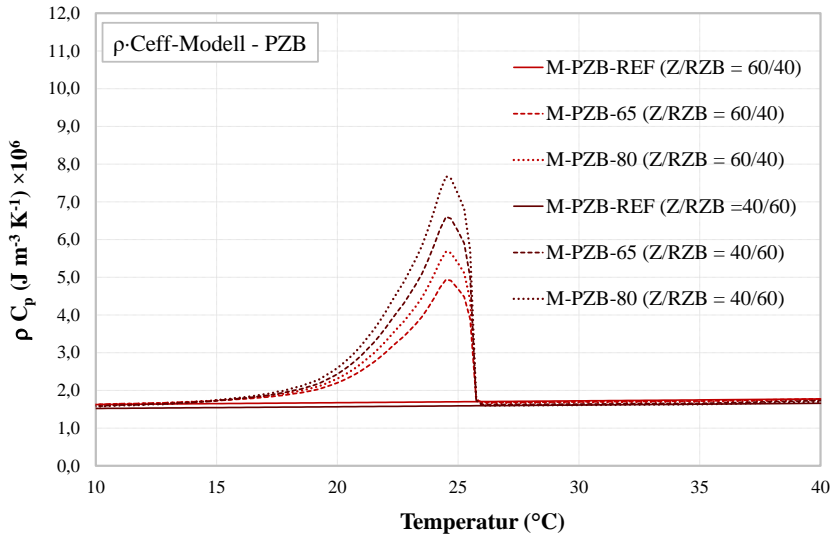


Abbildung 43: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell für das Aufheizen der PCM-RZB-Mörtel für PZB.



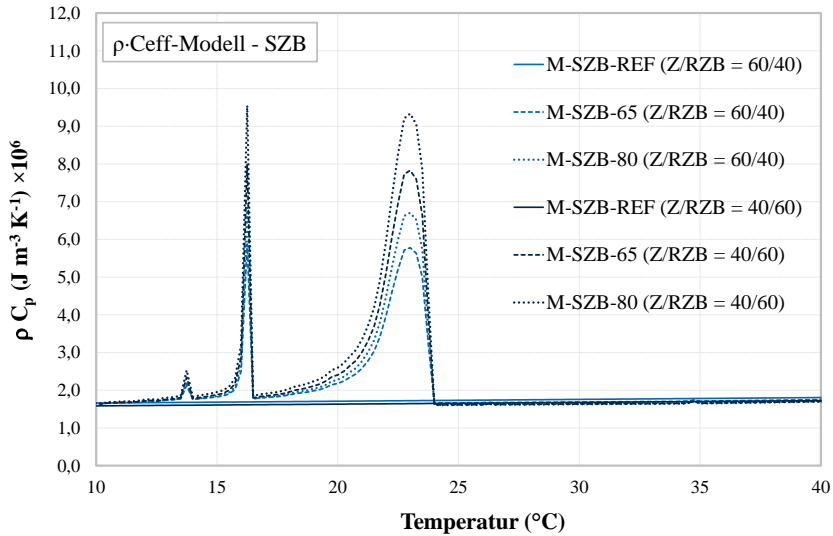


Abbildung 44: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell für das Abkühlen der PCM-RZB-Mörtel für SZB.

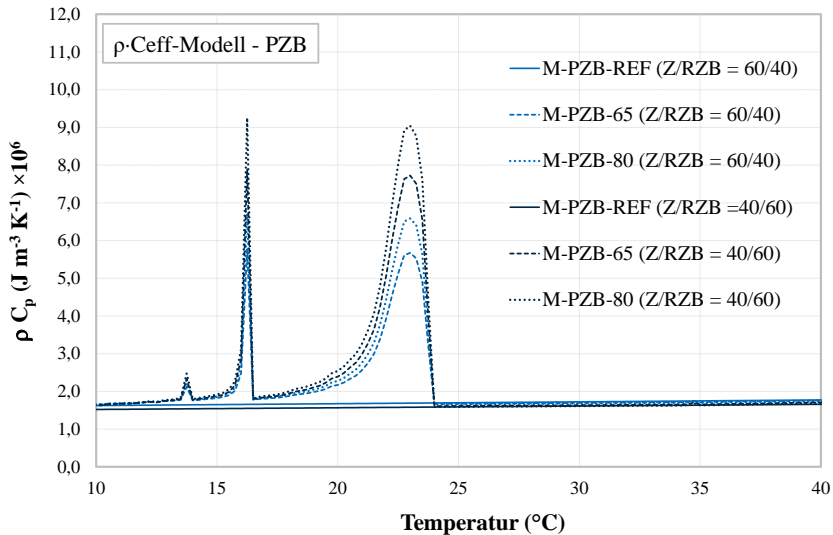


Abbildung 45: Homogenisiertes  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell für das Abkühlen der PCM-RZB-Mörtel für PZB.

## 4.2 Modellansatz der effektiven Wärmeleitfähigkeit

Die Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit basiert auf der „Generalized Effective Medium Theory“ (EMT) nach Wang et al., 2006 [118]. Das EMT-Modell beschreibt die homogenisierte effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{eff}$  eines Kompositmaterials bestehend aus zwei Einzelkomponenten. Jede Komponente liegt im mesoskopisch betrachteten Materialgefüge des Komposits mit einem bestimmten Volumenverhältnis  $\chi$  zufällig verteilt vor. Morphologische Effekte des Materialgefüges können mit diesem Modell berücksichtigt werden. Abbildung 46 zeigt die Modellvorstellung in schematischer Form. Dabei liegen Komponente 1 mit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_1$  und dem Volumenverhältnis  $\chi_1$  sowie Komponente 2 mit zugehöriger Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_2$  und dem Volumenverhältnis  $\chi_2$  im Kompositmaterial vor.

Durch Anwendung der Gleichung Gl. (42) nach [118] kann die effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{eff}$  eines Komposits berechnet werden. In dieser Arbeit wird das EMT-Modell zur Bestimmung von  $\lambda_{eff}$  im darrtrockenen Zustand der Materialien angewendet, um das thermische Verhalten der untersuchten Baustoffsysteme PCM-Leime und PCM-RZB-Mörtel auf makroskopischer Ebene zu simulieren und damit deren thermischen Eigenschaften vorherzusagen.

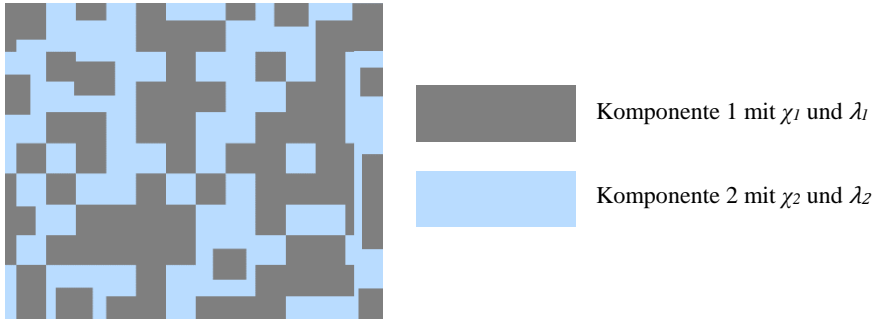


Abbildung 46: Abstrakte Darstellung des EMT-Modells in Anlehnung an [118].

$$\chi_1 \frac{\lambda_1 - \lambda_{eff}}{\lambda_1 + \lambda_{eff}} + \chi_2 \frac{\lambda_2 - \lambda_{eff}}{\lambda_2 + \lambda_{eff}} = 0 \quad (42)$$

### 4.2.1 Anwendung des EMT-Modells auf die PCM-Leime

Das EMT-Modell wird auf makroskopischer Ebene genutzt, um die effektive Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Baustoffkomposite als homogenes Medium zu modellieren. Zunächst erfolgt die Modellierung der experimentell untersuchten PCM-Leime. Die Leime setzen sich aus zwei Einzelkomponenten zusammen: dem Zementstein mit zugehöriger Wärmeleitfähigkeit

keit  $\lambda_{\text{Zementst.}}$  und Volumenverhältnis  $\chi_{\text{Zementst.}}$  inklusive Luftporen sowie MPCM mit zugehöriger Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{\text{MPCM}}$  und dem Volumenverhältnis  $\chi_{\text{MPCM}}$ . Die Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponente Zementstein  $\lambda_{\text{Zementst.}}$  für die Wasser/Zementwerte  $w/z = 0,45$  und  $w/z = 0,30$  entstammen aus den Messungen der Wärmeleitfähigkeit der Zementsteine ZL-0.45-REF und ZL-0.3-REF unter Abschnitt 3.6.2. und die Wärmeleitfähigkeit für das verwendete MPCM  $\lambda_{\text{MPCM}}$  aus Literaturwerten nach [119].

Da der Temperatureinfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der Kompositmaterialien in einem Temperaturintervall von 10 °C bis 50 °C als gering einzustufen ist, wird vereinfacht jeweils nur eine mittlere Wärmeleitfähigkeit der Einzelkomponenten bei 20 °C herangezogen. Die Ausgangsparameter zur Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit sind in Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 14: Einzelkomponenten zur Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit.

Komponente	Name der Mischung bei $\lambda$ -Messung	w/z-Wert	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ (W/mK)
Zementstein	ZL-0.45-REF	0,30	0,588
	ZL-0.3-REF	0,45	0,732
MPCM	Literaturwert	-	0,18

Mit den entsprechenden Einzelkomponenten können die PCM-Leime basierend auf Gleichung Gl. (43) modelliert und zur numerischen Untersuchung verwendet werden.

$$\chi_{\text{Zementst.}} \frac{\lambda_{\text{Zementst.}} - \lambda_{\text{eff}}}{\lambda_{\text{Zementst.}} + \lambda_{\text{eff}}} + \chi_{\text{MPCM}} \frac{\lambda_{\text{MPCM}} - \lambda_{\text{eff}}}{\lambda_{\text{MPCM}} + \lambda_{\text{eff}}} = 0 \quad (43)$$

Einleitend erfolgt ein Vergleich der auf dem EMT-Modell basierenden berechneten Wärmeleitfähigkeiten mit den experimentell untersuchten Werten der PCM-Leim Mischungen ZL-0.45-10, ZL-0.45-20, ZL-0.3-10 und ZL-0.3-20 unter Abschnitt 3.6.2. Der Vergleich dient zur allgemeinen Überprüfung der Anwendbarkeit des EMT-Modelles, zur weiteren Vorhersage der effektiven Wärmeleitfähigkeiten der numerisch zu untersuchenden PCM-Leim Mischungen.

In Abbildung 47 und Abbildung 48 sind die vergleichenden Werte dargestellt. Die modellierten effektiven Wärmeleitfähigkeiten stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Messdaten überein. Die maximale Abweichung zwischen Modell und Messung beträgt 8 % für Mischung ZL-0.3-20. Es ist zu erwähnen, dass sich die Abweichung des EMT-Modells im Bereich der Abweichung zum Mittelwert der Messwerte bewegt. Die größere Abweichung kann auf den erhöhten Lufteintrag bei höheren MPCM-Gehalten zurückzuführen sein, der bei der Modellierung in Form eines Zwei-Phasen Systems mit dem EMT-Modell nicht explizit

berücksichtigt wird, wobei die Abweichung grundsätzlich als marginal eingestuft werden kann.

Alle weiteren Abweichungen zwischen Modell und Experiment sind  $< 3 \%$ , was als eine hinreichend genaue Annäherung durch das verwendete Modell angenommen wird. Aufgrund dessen werden nachfolgend alle weiteren effektiven Wärmeleitfähigkeiten der numerisch zu untersuchenden PCM-Leime auf Basis des EMT-Modells bestimmt.

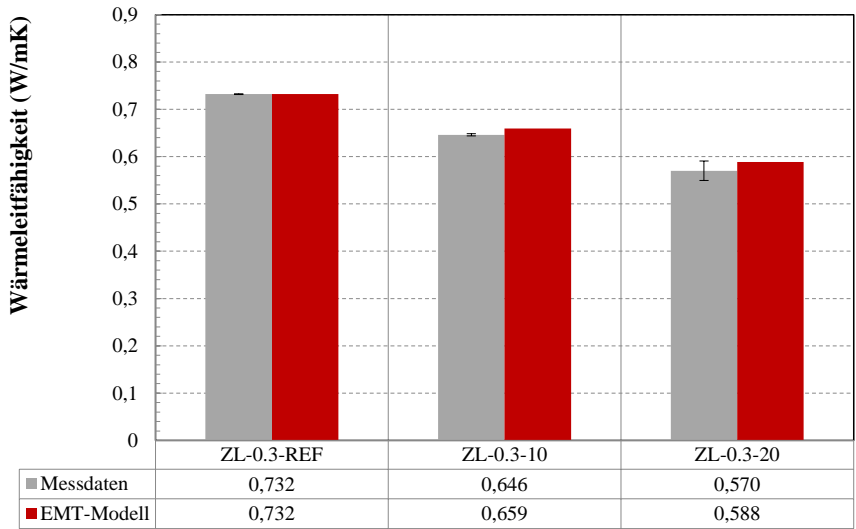


Abbildung 47: Vergleich der experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeiten (sechs Messpunkte) mit den Daten des EMT-Modells für die PCM-Leime mit einem  $w/z = 0,30$ .

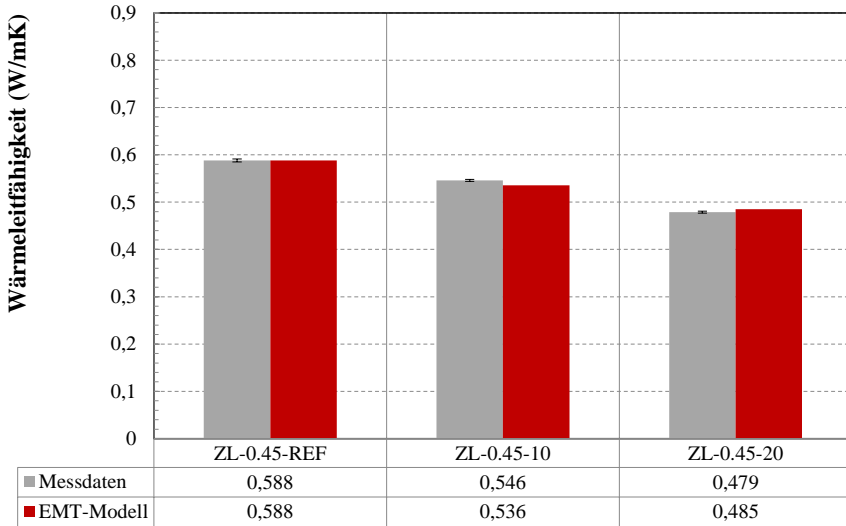


Abbildung 48: Vergleich der experimentell ermittelten Wärmeleitfähigkeiten (sechs Messpunkte) mit den Daten des EMT-Modells für die PCM-Leime mit einem  $w/z = 0,45$ .

Die modellierten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der PCM-Leime entsprechen genau den Mischungen, welche zur Modellierung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit in Abschnitt 4.1.1, dargestellt in Tabelle 11, berücksichtigt wurden. Es handelt sich um zehn verschiedene Mischungszusammensetzungen mit zwei Wasser/Zement Werten  $w/z = 0,3$  und  $w/z = 0,45$  mit jeweils 0, 5, 10, 20 und 30 Vol.-% MPCM.

Die modellierten Werte zeigen deutlich eine stetige Abnahme der effektiven Wärmeleitfähigkeit mit steigendem PCM-Gehalt. Dieser eindeutige gegenläufige Trend entspricht den erwarteten Ergebnissen und belegt den allgemein anerkannten Wissenstand. Die Ergebnisse der modellierten effektiven Wärmeleitfähigkeiten der betrachteten PCM-Leime sind in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellt. Diese werden als Eingabeparameter zur weiteren Modellierung und Simulation des thermischen Verhaltens des zu untersuchenden MPCM modifizierten Baustoffsystems in Kapitel 5 verwendet.

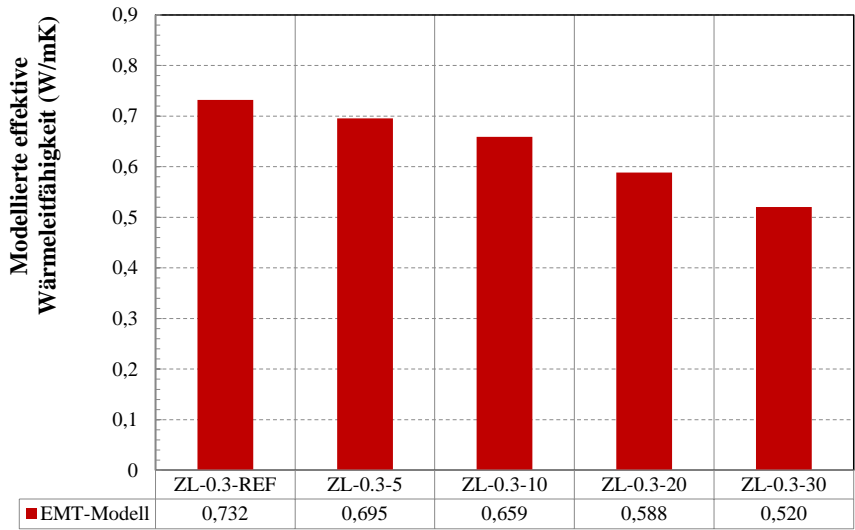


Abbildung 49: Modellierte effektive Wärmeleitfähigkeit auf Basis des EMT-Modells für die PCM-Leime mit einem  $w/z = 0,30$ .

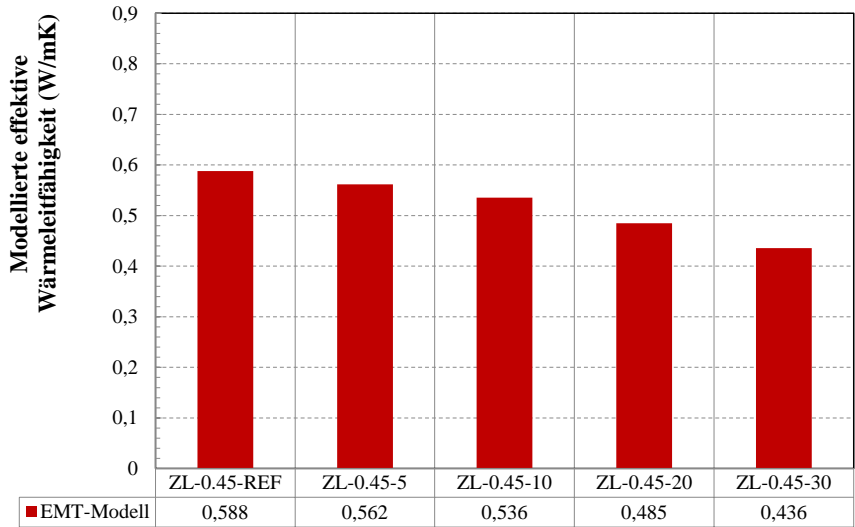


Abbildung 50: Modellierte effektive Wärmeleitfähigkeit auf Basis des EMT-Modells für die PCM-Leime mit einem  $w/z = 0,45$ .

#### 4.2.2 Anwendung des EMT-Modells auf die PCM-RZB-Mörtel

Nach der Überprüfung auf die Anwendbarkeit des EMT-Modells auf das Kompositsystem PCM-Leim in Abschnitt 4.2.1 erfolgt die Anwendung des Modells auf das untersuchte Baustoffsystem PCM-RZB-Mörtel in ähnlicher Form, wie für das Baustoffsystem PCM-Leim. Die PCM-RZB-Mörtel Composite setzen sich aus den zwei Phasen PCM-RZB mit zugehöriger Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{PCM,RZB}$  und Volumenverhältnis  $\chi_{PCM,RZB}$  sowie Zementstein mit zugehöriger Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{Zementst}$  und dem Volumenverhältnis  $\chi_{Zementst}$  zusammen. Die Wärmeleitfähigkeiten der Einzelkomponente Zementstein  $\lambda_{Zementst}$  mit einem Wasser/Zementwert  $w/z = 0,50$  werden aus den Messungen der Wärmeleitfähigkeit des Zementsteins unter Abschnitt 3.6.3 entnommen. Das aus PCM und rezykliertem Ziegelsteinbruch bestehenden PCM-RZB Granulat konnte im Zuge der Versuchsreihe nicht experimentell als Einzelkomponente auf dessen Wärmeleitfähigkeit untersucht werden.

Um die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{PCM,RZB}$  der Einzelkomponente PCM-RZB zu bestimmen, wird auf Basis des EMT-Modells und unter Verwendung von Gleichung Gl. (44) die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{PCM,RZB}$  zurückgerechnet. Die Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda_{Zementst}$  der Einzelkomponente Zementstein und die der PCM-RZB-Mörtel Composite  $\lambda_{eff}$  sind experimentell bestimmt worden (siehe Abschnitt 3.6.3) und entsprechend bekannt. Nach Auflösung der Gleichung Gl. (44) nach  $\lambda_{PCM,RZB}$  wird die Wärmeleitfähigkeit des PCM-RZB Granulats als unbekannte Größe errechnet.

$$\chi_{Zementst} \cdot \frac{\lambda_{Zementst} - \lambda_{eff}}{\lambda_{Zementst} + \lambda_{eff}} + \chi_{PCM,RZB} \cdot \frac{\lambda_{PCM,RZB} - \lambda_{eff}}{\lambda_{PCM,RZB} + \lambda_{eff}} = 0 \quad (44)$$

Der Temperatureinfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit der PCM-RZB-Mörtel Kompositmaterialien in einem Temperaturintervall von 10 °C bis 50 °C wird analog zu der PCM-Leim Kompositen als gering eingestuft. Entsprechend wird vereinfacht jeweils nur eine mittlere Wärmeleitfähigkeit der Einzelkomponenten bei 20 °C herangezogen. Die Ausgangsparameter der Einzelkomponenten zur Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15: Einzelkomponenten zur Modellierung der effektiven Wärmeleitfähigkeit.

Komponente	Name der Mischung	PCM Füllgrad (Vol.-%)	Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ (W/mK)
Zementstein (aus Messung)	ZL-0.5	-	0,608
PCM-RZB (über EMT-Modell)	SZB	0	1,312
	SZB-65	65	1,058
	SZB-80	80	1,058

	PZB	0	0,889
	PZB-65	65	0,844
	PZB-80	80	0,928

Mit den in Tabelle 15 aufgezeigten Einzelkomponenten können die PCM-RZB-Mörtel basierend auf Gleichung Gl. (44) als homogenisiertes Komposit modelliert werden. Betrachtet werden zwölf verschiedene Mischungszusammensetzungen der PCM-RZB-Mörtel mit zwei unterschiedlichen Zementstein/RZB-Verhältnissen  $Z/RZB = 60/40$  und  $Z/RZB = 40/60$  sowie drei maßgeblichen PCM Füllgraden der PCM-RZBs, 0 Vol.-% als Referenz, 65 Vol.-% und 80 Vol.-% des offenen Kapillarporenraums der verwendeten RZBs. Die einzelnen Mischungen sind bereits in Tabelle 13 des Abschnitts 4.1.1.3 aufgelistet. Die modellierten effektiven Wärmeleitfähigkeiten sind in Abbildung 51 und Abbildung 52 dargestellt.

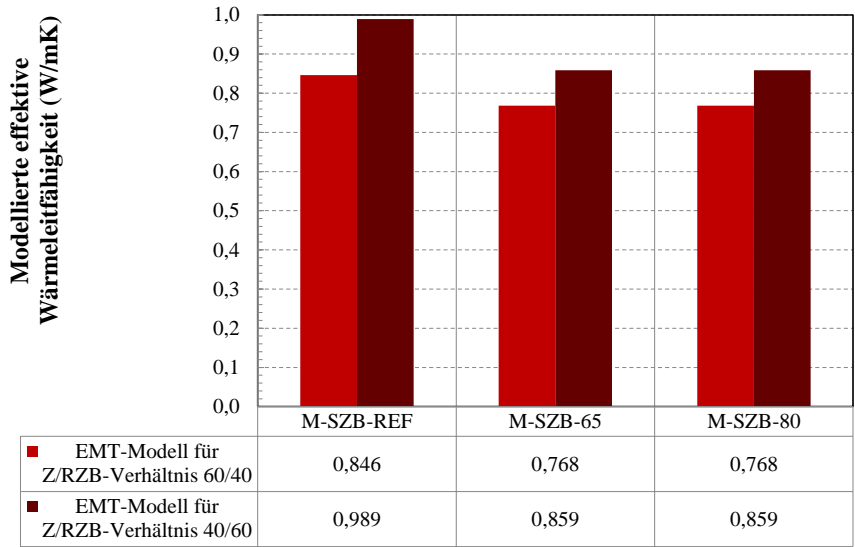


Abbildung 51: Modellierte effektive Wärmeleitfähigkeit auf Basis des EMT-Modells für die PCM-RZB-Mörtel mit SZB.



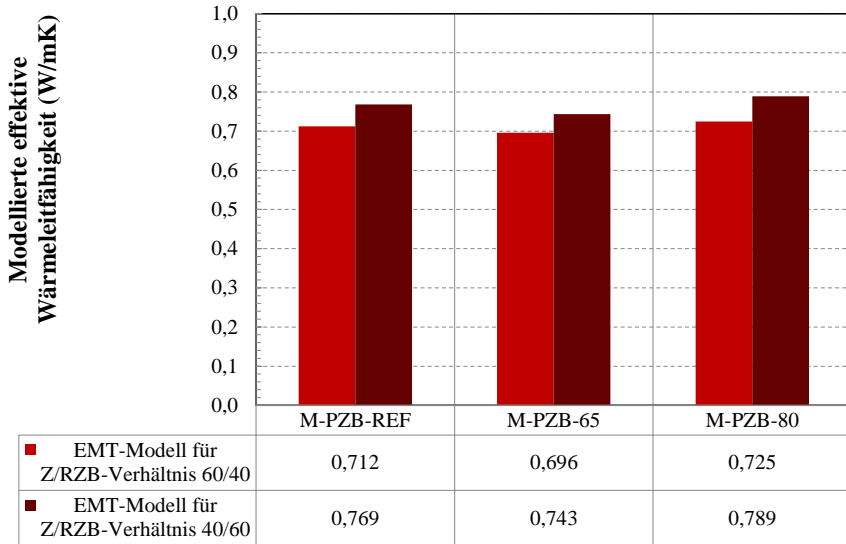


Abbildung 52: Modellierte effektive Wärmeleitfähigkeit auf Basis des EMT-Modells für die PCM-RZB-Mörtel mit PZB.

## 5 Modellierung und Simulation

### 5.1 Modell zum instationären Wärmetransport in kugelförmigen Körpern

In der Modellvorstellung zum instationären Wärmetransport wird als Modellgeometrie der Ansatz einer Kugelform verfolgt. Dieser Zusammenhang wird genutzt, da mit einer Kugelform eine räumliche Problemstellung sowohl simulativ als auch experimentell vereinfacht eindimensional abgebildet werden kann. Wird ein kugelförmiger Probekörper einer Temperaturänderung ausgesetzt, verläuft der Wärmestrom in radialer Richtung. Bei Betrachtung einer Strecke  $R$  vom Kugelkern zum äußeren Rand der Kugel, kann am Kern eine adiabate Randbedingung angesetzt werden. Da eine Kugel allseitig die gleiche Materialüberdeckung bezogen auf den Kern hat (Radius) und keine sonstigen Ungleichmäßigkeiten aufzeigt, kann aus einer räumlichen Fragestellung ein eindimensionales Abbild geschaffen werden, ohne geometrische Effekte zu berücksichtigen.

Dementsprechend wird in dieser Arbeit Gleichung Gl. (13) auf Basis der unter Abschnitt 2.4.3.2 beschriebenen ACC-Methode (engl. Apparent Caloric Capacity Method) in Kugelkoordinaten übertragen, um die Temperaturentwicklung als Funktion der Zeit in Abhängigkeit latenter Wärmespeichereffekte von PCM in den voneinander unabhängigen Baustoffsystemen PCM-Leime und PCM-RZB-Mörtel vorherzusagen. Die effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{eff}$  und die effektive Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  bilden hierbei die baustoffspezifischen thermischen Materialparameter. Diese effektiven Materialkennwerte werden auf Grundlage der unter Punkt 4 dargestellten Modellansätze bestimmt und dienen als Eingabeparameter. Nachfolgend ist die Aufstellung der eindimensionalen Wärmeleitgleichung ausgehend von einer dreidimensionalen Situation dargestellt.

In diesem Zusammenhang ergibt sich folgende Beziehung für den dreidimensionalen Wärmetransport basierend auf dem Wärmetransportmechanismus der Wärmeleitung in einer Kugel:

$$\rho C_{eff}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \Phi} \left( \lambda \frac{\partial \theta}{\partial \Phi} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \lambda \sin \vartheta \frac{\partial \theta}{\partial \vartheta} \right) + \dot{q}_v \quad (45)$$

In Gleichung Gl. (45) sind  $r$  die radiale Distanz,  $\Phi$  die longitudinale Position in einem Kugelkörper und  $\vartheta$  die latitudinale Position. Die geometrischen Zusammenhänge aus Gleichung Gl. (45) sind Abbildung 53 zu entnehmen.

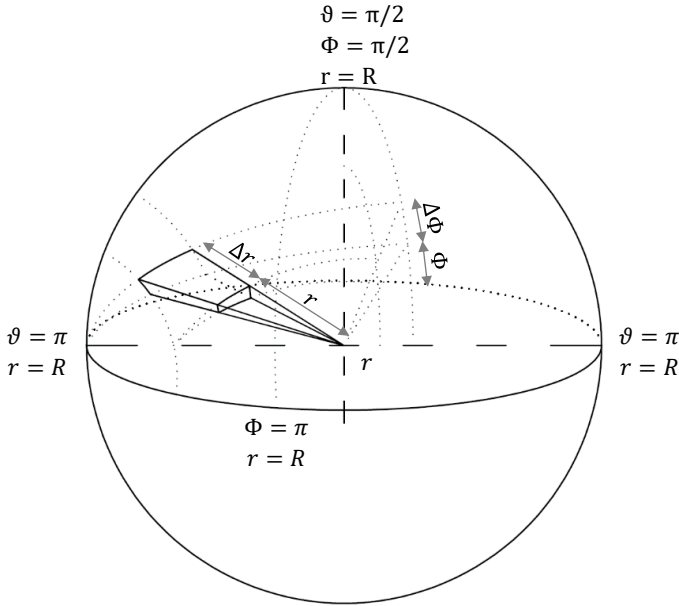


Abbildung 53: Schematische Darstellung der Kugelgeometrie unter Angabe der longitudinalen und latitudinalen Positionen.

Bei zweidimensionaler Betrachtung der Gleichung Gl. (45) und der Annahme, dass der Wärmestrom der longitudinalen Position  $\Phi$  unberücksichtigt bleibt, vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\rho C_{eff}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \lambda \sin \vartheta \frac{\partial \theta}{\partial \vartheta} \right) + \dot{q}_v \quad (46)$$

Wird ferner von radialer Symmetrie ausgegangen, kann der Wärmestrom von einer Außenoberfläche eines kugelförmigen Körpers hin zum Kugelkern und umgekehrt als eindimensional angenommen werden. Hieraus ergibt sich aus Gleichung Gl. (45) für den eindimensionalen Wärmetransport folgender Ausdruck:

$$\rho C_{eff}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda r^2 \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) + \dot{q}_v \quad (47)$$

Nachfolgend ist die eindimensionale Schematisierung der Gleichung Gl. (47) dargestellt.

## 5.2 Eindimensionale Schematisierung der Problemstellung

Unter Anwendung des in Abschnitt 5.1 beschriebenen Modells zur Simulation des instationären Wärmetransports in kugelförmigen Körpern wurde der Einfluss der latenten Wärmeeffekte der verwendeten PCM auf die Temperaturentwicklung in Abhängigkeit der Zeit der betrachteten Kompositmaterialien simuliert. Auf Basis der ACC-Methode (engl. Apparent Calorific Capacity Method) erfolgt nachstehend die numerische Untersuchung der Temperatur-Zeit-Entwicklung der Kugelkörper, beginnend von einer initialen Temperatur  $\theta_{init}$  bis zum Erreichen einer Endtemperatur  $\theta_{End}$ . Auf Grundlage des Abschnitts 4.1.1 wurden die beiden Baustoffsysteme PCM-Zementstein und PCM-RZB-Mörtel als Kontinuum und homogene Medien betrachtet und homogenisierte effektive Materialkennwerte wurden zur Simulation herangezogen.

### 5.2.1 Finite-Differenzen Diskretisierung

Mit Hilfe der Finite-Differenzenmethode kann das ACCM-Modell (engl. Apparent Calorific Capacity Method) (siehe Abschnitt 2.4.3.2) mit Kugelgeometrie und entsprechenden Kugelkoordinaten gelöst werden [117]. Zur Berechnung des Wärmetransports durch die betrachteten PCM-Baustoffsysteme wird die in Gleichung (13) beschriebene Differentialgleichung mit einer eindimensionalen Kugelbasishypothese in Matlab® gelöst, vgl. [120]. Die Randbedingungen werden gemäß Abschnitt 5.2.1.1 gewählt, vgl. [120].

In diesem Zusammenhang wird die Finite-Differenz (FD) Raumdomäne in  $n_s$  Raumschritte (Finite-Differenzen) unterteilt, das zu  $n_s+1$  Knoten führt. Zur Lösung der partiellen Differentialgleichung kommt eine vollständig implizite Euler-Methode für das instationäre Problem mit  $n_t$  Zeitdiskretisierungsschritten zur Anwendung. In der Literatur werden verschiedene Finite-Differenzen-Diskretisierungsschemata für konzentrationsabhängige Diffusionsprozesse in Körpern mit kugelförmigen Koordinaten verwendet, wie z. B. den expliziten und impliziten Ansatz [121]. Nachfolgend ist die Diskretisierung der partiellen Differentialgleichung nach der impliziten Backward-Euler-Methode dargestellt.

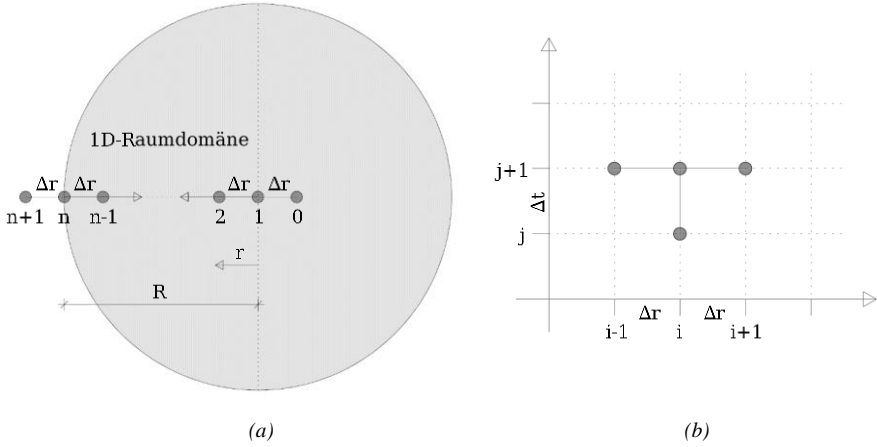


Abbildung 54: Finite-Differenz-Raum-Diskretisierungsschema des 1D-Wärmetransports in einem kugelförmigen Körper (a), Finite-Differenzen-Molekül für die implizite Backward-Euler-Methode für die Zeitdiskretisierung und die zentrale Methode für die Raumdiskretisierung (b), vgl. [120].

Die in Gl. (47) beschriebene Differentialgleichung wird in dieser Arbeit nach [121] und [120] innerhalb einer Raumdomäne von Knoten  $1$  bis Knoten  $n$  und mit einer Länge von  $r$  (siehe Abbildung 54(a)) nach folgendem Finite-Differenz-Diskretisierungsschema formuliert. Auf der linken Seite der partiellen Differentialgleichung ist der zeitabhängige Term mit den Materialparametern Rohdichte  $\rho$  und effektive spezifische Wärmekapazität  $C_{eff}$  sowie auf der rechten Seite der raumabhängige Term mit dem Materialparameter Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  zu vernehmen:

$$\rho C_{eff}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{2\lambda}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2}, \quad \text{mit: } r = (i-1)\Delta r \quad (48)$$

Die implizite Backward-Euler-Methode wird zur Diskretisierung der Zeit und der zentrale Ansatz zur Raumdiskretisierung verwendet. Zur impliziten Lösung der Temperaturen  $\theta_{i-1}^{j+1}, \theta_i^{j+1}$  und  $\theta_{i+1}^{j+1}$  im Zeitschritt  $j+1$  (siehe Abbildung 54 (b)), ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\rho C_{eff}(\theta_i^{j+1}) \frac{\theta_i^{j+1} - \theta_i^j}{\Delta t} = \lambda \frac{\theta_{i+1}^{j+1} - \theta_{i-1}^{j+1}}{(i-1)\Delta r^2} + \lambda \frac{\theta_{i-1}^{j+1} + 2\theta_i^{j+1} + \theta_{i+1}^{j+1}}{\Delta r^2} \quad i, j \in \mathbb{N}; i \neq 0 \quad (49)$$

### 5.2.1.1 Einarbeitung der Randbedingungen

Der Beschreibung der äußeren Oberflächenbedingung liegt die Annahme einer Außenumgebung und überwiegend konvektiv gesteuertem Wärmeübergang eines gasförmigen Mediums auf ein festes Medium mit einer Umgebungstemperatur  $\theta_U$  zugrunde. Die Randbedingung für den Kugelkörperkern am Knoten 1 wird adiabatisch mit dem Wärmestrom  $q_1=0$  angenommen (Gl. (50)). Mit der Oberflächentemperatur  $\theta_r$  der kugelförmigen Probe und dem Radius  $r$  erfolgt die Anwendung der Randbedingung der Wärme konvektion (Robin) mit dem in Gleichung Gl. (51) dargestellten konvektiven Wärmeübergangskoeffizienten  $h$ , vgl. [120].

**Probekörperkern:** 
$$q_1 = -\lambda \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (50)$$

**Umgebung:** 
$$h(\theta_U - \theta_r) = -\lambda \left( \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (51)$$

Zur Einarbeitung der Randbedingung für den Kugelkern ( $r = 0$ ;  $i = 1$ ) muss zunächst eine Grenzwertbetrachtung der partiellen Differentialgleichung mit  $\lim_{r \rightarrow 0}$  vorgenommen werden [122]. Damit kann  $r$  mit  $\partial r$  ersetzt werden und entsprechend vereinfacht sich die rechte Seite von Gl. (48) zu:

$$\rho C_{eff}(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial t} = \lim_{r \rightarrow 0} \left( \frac{2\lambda}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \right) = 3\lambda \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \quad (52)$$

Aufgrund der vorherrschenden radialen Symmetrie, kann die Randbedingung in Kugelmitte adiabatisch angenommen werden. Die Implementierung der adiabatischen Randbedingung an Knoten 1 ( $r = 0$ ;  $i = 1$ ) erfolgt unter Einführung eines zusätzlichen Knotens einer sogenannten „Ghost node“ als Knoten 0 ( $i = 0$ ). Unter Verwendung der zentralen Finite-Differenzen Approximation ergibt sich die Diskretisierung der Gleichung Gl. (50) zu:

$$-\lambda \left( \frac{\delta \theta}{\delta r} \right)_1 = -\lambda \frac{\theta_2^{j+1} - \theta_0^{j+1}}{2\Delta r} = 0 \quad (53)$$

Nach Auflösen der Gleichung Gl. (53) entsprechend der Temperatur an der Position der „Ghost node“ Knoten 0 ( $i = 0$ ), führt der obere Ausdruck zu:  $\theta_2^{j+1} = \theta_0^{j+1}$ . Analog zur oben genannten Diskretisierung der Gleichung Gl. (48) ergibt sich aus Gleichung Gl. (52) die nachfolgende Formulierung:

$$\rho C_{eff}(\theta_1^{j+1}) \frac{\theta_1^{j+1} - \theta_1^j}{\Delta t} = 3\lambda \frac{\theta_0^{j+1} + 2\theta_1^{j+1} + \theta_2^{j+1}}{\Delta r^2} \quad (54)$$

Aus der Substitution von  $\theta_0^{j+1}$  durch  $\theta_2^{j+1}$  in Gleichung Gl. (54) resultiert Gleichung Gl. (55), welche die implementierte adiabatische Randbedingung in Kugelkörpermitte Knoten  $I$  ( $r = 0$ ;  $i = I$ ) beschreibt.

$$\rho C_{eff}(\theta_1^{j+1}) \frac{\theta_1^{j+1} - \theta_1^j}{\Delta t} = 6\lambda \frac{\theta_2^{j+1} + \theta_1^{j+1}}{\Delta r^2} \quad (55)$$

Die Implementierung der linken Robin Randbedingung an Knoten  $n$  ( $r = R$ ;  $i = n$ ) erfolgt durch die Diskretisierung der Gleichung Gl. (51). Analog zur Implementierung der rechten Randbedingung ist auch auf der linken Seite der Raumdomäne eine „Ghost node“ Knoten  $n+I$  ( $i = n+I$ ) einzuführen. Durch Anwendung eines zentralen Diskretisierungsansatzes kann Gleichung Gl. (51) wie folgt dargestellt werden:

$$h(\theta_U - \theta_n) = -\lambda \frac{\theta_{n-1}^{j+1} - \theta_{n+1}^{j+1}}{2\Delta r} \quad (56)$$

Durch Auflösen der Gl. (56) nach der Temperatur an Knoten  $n+I$  ( $\theta_{n+1}^{j+1}$ ) erfolgt die nachstehende Notierung:

$$\theta_{n+1}^{j+1} = \frac{2\Delta r h}{\lambda} (\theta_n^{j+1} - \theta_U^{j+1}) + \theta_{n-1}^{j+1} \quad (57)$$

Des Weiteren wird die Temperatur an Position  $i+I$  ( $\theta_{i+1}^{j+1}$ ) in Gleichung Gl. (49) am diskretisierten Knoten  $n$  ( $r = R$ ;  $i = n$ ), durch  $\left(\frac{2\Delta r h}{\lambda} (\theta_n^{j+1} - \theta_U^{j+1}) + \theta_{n-1}^{j+1}\right)$  ersetzt. Diese Substitution sowie mathematische Umformungen enden in folgenden Formulierungen:

$$\rho_{eff}(\theta_n^{j+1}) \frac{\theta_n^{j+1} - \theta_n^j}{\Delta t} = \lambda \frac{(\frac{2\Delta r h}{\lambda} (\theta_n^{j+1} - \theta_U^{j+1}) + \theta_{n-1}^{j+1}) - \theta_{n-1}^{j+1}}{(i-1)\Delta r^2} + \lambda \frac{\theta_{n-1}^{j+1} + 2\theta_n^{j+1} + (\frac{2\Delta r h}{\lambda} (\theta_n^{j+1} - \theta_U^{j+1}) + \theta_{n-1}^{j+1})}{\Delta r^2} \quad (58)$$

$$\rho C_{eff}(\theta_n^{j+1}) \frac{\theta_n^{j+1} - \theta_n^j}{\Delta t} = 2h \frac{(\theta_n^{j+1} - \theta_U^{j+1})}{(i-1)\Delta r} + 2\lambda \frac{\theta_{n-1}^{j+1} + \theta_n^{j+1} + \frac{\Delta r h}{\lambda} (\theta_n^{j+1} - \theta_U^{j+1})}{\Delta r^2} \quad (59)$$

$$\rho C_{eff}(\theta_n^{j+1}) \frac{\theta_n^{j+1} - \theta_n^j}{\Delta t} = 2h \frac{(\theta_n^{j+1} - \theta_U^{j+1})}{(i-1)\Delta r} + 2\lambda \frac{\theta_{n-1}^{j+1} + \theta_U^{j+1}}{\Delta r^2} + 2h \frac{(\theta_n^{j+1} - \theta_U^{j+1})}{\Delta r} \quad (60)$$

$$\rho C_{eff}(\theta_n^{j+1}) \frac{\theta_n^{j+1} - \theta_n^j}{\Delta t} = 2 \left[ h \left( \frac{(\theta_n^{j+1} - \theta_f^{j+1})}{(i-1)\Delta r} + \frac{(\theta_n^{j+1} - \theta_f^{j+1})}{\Delta r} \right) + \lambda \frac{(\theta_{n-1}^{j+1} + \theta_n^{j+1})}{\Delta r^2} \right] \quad (61)$$

Gleichung GL (61) beschreibt die in Gleichung GL (49) implementierte Robin Randbedingung an Knoten  $n$  ( $r = R$ ;  $i = n$ ) zur simulativen Abbildung überwiegend konvektiv gesteuerter Wärmeübergänge und Klimarandbedingungen.

### 5.3 Implementierung und numerische Simulation

In dieser Arbeit wurde zur Lösung der Fourier-Differentialgleichung mit Kugelkoordinaten der *pdepe-Solver* in der Simulationsumgebung Matlab® genutzt. Er dient der Lösung von Initialwertproblemen eindimensionaler parabolischer oder elliptischer partieller Differentialgleichungen (PDEs) auf Basis der Methode „Methods of Lines“ (MOL). Die MOL ermöglicht es nur die Raumdomäne zu diskretisieren. Die daraus resultierenden gewöhnlichen Differentialgleichungen (ODEs) werden integriert, um näherungsweise Lösungen zu den jeweilig angegebenen Zeiten  $t$  zu erhalten. Durch die Nutzung des *pdepe-Solver* kann die zuvor dargestellte komplexe Diskretisierung der PDE auf einfache Weise implementiert werden. Der Solver gibt Lösungen, bezogen auf ein Gitternetz, für die Differentialgleichung bezüglich der Orts- und Zeitvariablen ( $x$  und  $t$ ) an und löst PDEs nach folgender Form:

$$c \left( x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \frac{\partial u}{\partial x} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left( x^m f \left( x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right) + s \left( x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (62)$$

Die Gleichung gilt für einen endlichen Zeit- ( $t_0 \leq t \leq t_f$ ) und Ortsbereich ( $a \leq x \leq b$ ). Der Parameter  $m$  spiegelt die Geometrie des Probekörpers wider. In diesem Fall handelt es sich um einen kugelförmigen Körper, wodurch in Gleichung Gl. (62)  $m$  zu  $m=2$  gesetzt wird. Die Funktion  $f$  beschreibt einen Wärmestromterm und  $s$  einen Quellterm. Die linke Seite der Gleichung stellt die Multiplikation der partiellen Ableitung mit einer diagonalen Matrix dar. Die Matrix  $c$  beschreibt die materialspezifischen Einflüsse abhängig von der Zeit, der Temperatur, des Orts sowie der partiellen Ableitung.

Zur Implementierung wird Gleichung Gl. (48) in Gleichung Gl. (62) eingearbeitet. Der Materialkennwert der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  (vgl. Abschnitt 4.1) wird über den Faktor  $c$  und der Term des Wärmestroms  $f$  wird über die partielle Ableitung der Temperatur



nach dem Radius  $r$  und der effektiven Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{eff}$  (vgl. Abschnitt 4.2) ausgedrückt. Durch die Kugelform ergibt sich für  $x$  der Radius  $r$  und der Exponent  $m=2$ . Ein Quellterm wird nicht angesetzt. Entsprechend folgt hieraus Gleichung Gl. (63):

$$\rho C_{eff}(\theta) \left( r, t, \theta, \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \frac{\partial \theta}{\partial r} = r^{-2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \lambda_{eff} \left( r, t, \theta, \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \right) \quad (63)$$

Die Implementierung der Startbedingung und der Randbedingungen bei Verwendung des *pdepe-Solvers* erfolgt nach folgendem Schema:

$$\text{Anfangsbedingung:} \quad u(x, t_0) = u_0(x) \quad (64)$$

$$\text{Randbedingung:} \quad p(x, t, u) + q(x, t) f \left( x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x} \right) = 0 \quad (65)$$

Die Startbedingung spiegelt die Initialtemperatur  $\theta_{init}$  eines virtuellen Kugelkörpers wider, welche er zum Zeitpunkt  $j = t_0$  ( $t=0$ ) an jeder Stelle  $i$  besaß. Diese wird wie folgt implementiert:

$$\theta_{init}(r, t_0) = \theta_0(r) \quad (66)$$

In Matlab® wird die linke Randbedingung als  $p_L$  und  $q_L$  und die rechte Randbedingung mit  $p_R$  und  $q_R$  ausgedrückt. Die Randbedingung in Kugelkörpermitte an Knoten 1 ( $r = 0$ ;  $i = 1$ ) wird in dem *pdepe Solver* aufgrund der Kugelsymmetrie allgemein nicht betrachtet und gilt mit  $p_R=0$  und  $q_R=1$  als adiabat. Die Robin Randbedingung aus Gleichung Gl. (49) mit der Umgebungstemperatur  $\theta_U$  und der Temperatur  $\theta_r$  an Knoten  $n$  ( $r = R$ ;  $i = n$ ) sowie dem Wärmeübergangskoeffizienten  $h$  muss auf Basis von Gleichung Gl. (63) nach folgender Weise implementiert werden:

$$h(\theta_U - \theta_r) + 1 \cdot f \left( r, t, \theta, \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) = 0 \quad (67)$$

Aus dieser Formulierung ergibt sich für die linke Randbedingung an Knoten  $n$  ( $r = R$ ;  $i = n$ )  $p_L = h(\theta_U - \theta_r)$  und  $q_L = 1$ :

Die Baustoffsysteme PCM-Leime und PCM-RZB-Mörtel mit und ohne PCM wurden mit dem zuvor beschriebenen 1D-Wärmetransportmodell simuliert, um die zeitabhängige Temperaturentwicklung als Indikator der thermischen Energiespeicherfähigkeit vorherzusagen. Die thermischen Materialparameter effektive Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  und effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_{eff}$  wurden als Eingangswerte aus den im Abschnitt 4 bestimmten Werten gewonnen. Die effektive spezifische Wärmespeicherfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  wurde mit dem homogenisierten Modellansatz, erläutert unter Abschnitt 4.1, modelliert. Es ist zu erwähnen, dass die unter Abschnitt 4.2 bestimmte effektive Wärmeleitfähigkeit vereinfacht als temperaturunabhängiger (isothermer) Parameter bei 20 °C angenommen und modelliert wurde. Alle in den Simulationen verwendeten thermischen Eingangsparameter sind in Tabelle 16 bis Tabelle 19 dargestellt. Mit Hilfe eines Iterationsalgorithmus erfolgte die Implementierung in die Simulationsumgebung Matlab®. Die Geometrie des modellierten Kugelkörpers wurde mittels eindimensionaler Domain auf einen Radius  $R = 0,034$  m festgelegt. Die Anzahl der für alle Simulationen gewählten räumlichen FD-Diskretisierungsschritte betrug  $n_s = 100$  mit einem zugehörigen  $\Delta r = 0,00034$  m. Die Anzahl der Zeitschritte betrug  $n_t = 900$  mit einem zugehörigen  $\Delta t = 6,0$  s. Die maximale Simulationsdauer wurde zur Erzielung eines thermischen Gleichgewichts an jeder Stelle  $r$  im simulierten Kugelkörper auf  $5400$  s = 90 min festgesetzt.

Um den äußeren, überwiegend konvektiv gesteuerten Wärmeübergang an der Kugelkörperoberfläche vereinfacht abzubilden, erfolgte die Modellierung des Wärmeübergangs von Gas (Luft) zu Feststoff (Kugelkörper) basierend auf dem äußeren Wärmeübergangskoeffizient ( $h$ ) in Anlehnung an DIN EN ISO 6946:2018-03 [4]. Diese Anlehnung basiert auf einer klassischen Betrachtungsweise zur bauphysikalischen Bemessung von Bauteilen und entspricht implizit bauanwendungsspezifischen Grundlagen. Der verwendete Wärmeübergangskoeffizient errechnet sich aus einem Wärmestrahlungs- ( $h_r$ ) und maßgeblichen Konvektionsanteil ( $h_c$ ). Nach Anwendung von [4] ergibt sich folgender äußere Wärmeübergangskoeffizient:

$$h = h_r + h_c = 25 \text{ m}^2/\text{WK} \tag{68}$$

Die numerischen Eingabeparameter für die 1D-Simulationen sind in Tabelle 16 bis Tabelle 19 angegeben.

Tabelle 16: Numerische Eingabeparameter zur 1D-Simulation der PCM-Leime mit einem w/z = 0,30.

Numerische Parameter	ZL-0.3-REF	ZL-0.3-5	ZL-0.3-10	ZL-0.3-20	ZL-0.3-30
$\rho \cdot C_{eff}$  (J m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> ) · 10 <sup>6</sup>	Abbildung 34 (Aufheizen) und Abbildung 36 (Abkühlen)				

$\lambda$ (W/m K) (Abbildung 49)	0,732	0,695	0,659	0,588	0,520
$h$ (W m <sup>2</sup> K <sup>-1</sup> )	25				

Tabelle 17: Numerische Eingabeparameter zur 1D-Simulation der PCM-Leime mit einem w/z = 0,45.

Numerische Parameter	ZL-0.45-REF	ZL-0.45-5	ZL-0.45-10	ZL-0.45-20	ZL-0.45-30
$\rho \cdot C_{eff}$ (J m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )·10 <sup>6</sup>	Abbildung 35 (Aufheizen) und Abbildung 37 (Abkühlen)				
$\lambda$ (W/m K) (Abbildung 50)	0,588	0,562	0,536	0,485	0,436
$h$ (W m <sup>2</sup> K <sup>-1</sup> )	25				

Tabelle 18: Numerische Eingabeparameter zur 1D-Simulation der PCM-RZB-Mörtel mit SZB-Ziegelbruch und einem w/z = 0,5.

Numerische Parameter	REF-SZB	SZB-65	SZB-80	REF-SZB	SZB-65	SZB-80
	Z/RZB = 60/40			Z/RZB = 40/60		
$\rho \cdot C_{eff}$  (J m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )·10 <sup>6</sup>	Abbildung 42 (Aufheizen) und Abbildung 44 (Abkühlen)					
$\lambda$ (W/m K)  (Abbildung 51)	0,846	0,768	0,768	0,989	0,859	0,859
$h$ (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	25					

Tabelle 19: Numerische Eingabeparameter zur 1D-Simulation der PCM-RZB-Mörtel mit PZB-Ziegelbruch und einem  $w/z = 0,5$ .

Numerische	REF-PZB	PZB-65	PZB-80	REF-PZB	PZB-65	PZB-80
Parameter	Z/RZB = 60/40			Z/RZB = 40/60		
$\rho \cdot C_{eff}$  (J m <sup>3</sup> K <sup>-1</sup> )-10 <sup>6</sup>	Abbildung 43 (Aufheizen) und Abbildung 45 (Abkühlen)					
$\lambda$ (W/m K)  (Abbildung 52)	0,712	0,696	0,725	0,769	0,743	0,789
$h$ (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	25					

### 5.3.1 Simulationsergebnisse

Die Ergebnisse der eindimensionalen Simulation zur Vorhersage des thermischen Verhaltens der untersuchten Baustoffsysteme sind folgend unter Abschnitt 5.3.1.1 und Abschnitt 5.3.1.2 dargestellt. Das thermische Verhalten ist als Temperatur-Zeit-Entwicklung der Kugelkörper beginnend von einer initialen Temperatur  $\theta_{init}$  hin zu einer Endtemperatur  $\theta_{End}$  ausgedrückt. Die Endtemperatur spiegelt in diesem Zusammenhang die Temperatur der Umgebung  $\theta_U$  in Gleichung Gl. (49) wider. Sowohl die Initialtemperatur als auch die Endtemperatur wurden zur Simulation mit  $\theta_{init} = \theta_{End} > |10\ K|$  vom Onset und Offset des Phasenwechselbereiches gewählt, um den gesamten Phasenwechselbereich zu erfassen. Die Temperatur  $\theta_{init}$  wurde für den Heizprozess zu  $\theta_{init} = 5\ ^\circ C$  und für den Abkühlprozess zu  $50\ ^\circ C$  gewählt. Die Endtemperatur ergab sich analog zu  $\theta_{End} = 50\ ^\circ C$  für den Heizprozess und zu  $\theta_{End} = 5\ ^\circ C$  für den Abkühlprozess.

Abbildung 55 zeigt exemplarisch an der Mischung ZL-0.3-20 die Temperatur-Zeit-Entwicklung für den Heizprozess in Abhängigkeit der Kugelkörpertiefe bzw. des Radius  $r$ . Es ist deutlich zu erkennen, dass das Erreichen der Endtemperatur  $\theta_{End} = 50\ ^\circ C$  mit zunehmender Länge des Radius  $r$  ausgehend vom Kugelkörpernd Knoten  $n$  ( $r = R$ ;  $i = n$ ) bis zur Kugelkörpermitte an Knoten 1 ( $r = 0$ ;  $i = 1$ ) verzögert wird. An den abgebildeten Temperatur-Zeit-Kurven ist einheitlich der latente Wärmeeffekt der eingebetteten PCM zu erkennen. Dieser äußert sich als überproportionale Steigungsänderung durch die Ausbildung eines Sattelpunktes im Temperaturbereich des Phasenwechsels. Der angedeutete „Knick“ im Kurvenverlauf spiegelt den Peak der implementierten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modellkurve wider.

Dieser „Knick“ erscheint für jede der untersuchten PCM-Leim Mischungen bei Erreichen der Peaktemperatur  $\theta_m$  der individuellen  $\rho \cdot C_{eff}$ - Modellkurve. Es zeigt sich, dass die Ausbildung des „Knicks“ mit abnehmendem Radius  $r$ , bezogen auf den Kugelkorperrand, verstärkt wird. Dies ist auf die retardierende Heizrate in tieferen Schichten des virtuellen Körpers zurückzuführen. Die Temperaturwelle schreitet langsamer über die Phasenwechselfront hinweg, wodurch der latente Effekt deutlicher abgebildet wird. Diesbezüglich ist zu erwähnen, dass die speicherbare Energie als Integral der  $\rho \cdot C_{eff}$ - Modellkurve für jeden Radius  $r$  der virtuellen Kugel gleich ist. Dieser Effekt ist auf alle weiteren Mischungen übertragbar.

Für alle weiteren untersuchten Baustoffmischungen werden die Temperatur-Zeit-Kurven in der Mitte am Knoten 1 ( $r = 0$ ;  $i = 1$ ) des Kugelkörpers demonstriert und miteinander verglichen.

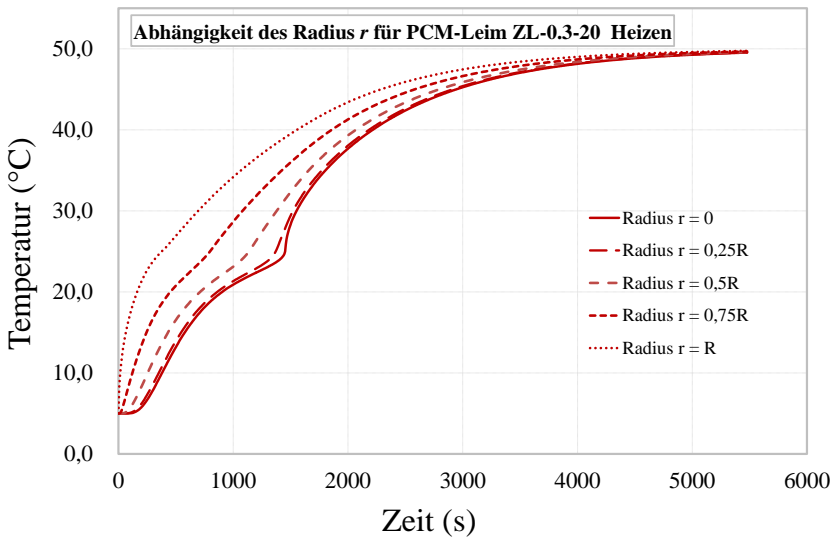


Abbildung 55: Temperatur-Zeit-Entwicklung in Abhängigkeit des Radius  $r$  für den Aufheizprozess der Mischung ZL-0.3-20.

### 5.3.1.1 PCM-Leime

Die Simulationsergebnisse der PCM-Leim-Systeme mit drei unterschiedlichen PCM Volumenanteilen und zwei w/z- Werten sowohl für den Heizprozess als auch für den Abkühlprozess sind Abbildung 56 bis Abbildung 59 zu entnehmen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der latente Wärmeeffekt mit steigendem PCM-Volumenanteil im Vergleich zur Referenzmischung zunimmt. Es ergeben sich die Peaktemperaturen  $\theta_m = 24,75^\circ\text{C}$  für das Heizen und  $\theta_m = 20,80^\circ\text{C}$  für das Abkühlen. Die Peaktemperatur  $\theta_m$  ist dabei unabhängig von dem PCM-Volumenanteil.

Bei den MPCM-basierten Zementleim-Systemen ist eine zeitliche Verschiebung zu einem höheren Niveau zu verzeichnen. Der Temperaturanstieg bzw. die Temperaturabnahme werden

aufgrund von latenten Wärmespeichermechanismen verzögert. Analog zur Ausbildung der Sattelpunkte verzögern sich das Aufheizen und Abkühlen mit zunehmendem PCM-Volumenanteil. Dieses Verhalten wird für alle PCM-Leime mit einem w/z-Wert von 0,30, und 0,45 registriert. In Tabelle 20 sind die Zeiten bis zum Erreichen der Peak-Temperaturen des Phasenwechsels in Abhängigkeit der vorhandenen speicherbaren Wärmeenergie angegeben. Es ist zu erwähnen, dass die speicherbare latente Wärme für jeden untersuchten PCM-Volumenanteil unabhängig vom w/z-Wert gleich ist. So enthält z. B. die Mischung ZL-0.3-5 mit 4599,86 KJ/m<sup>3</sup> die gleiche latente Wärme, wie die Mischung ZL-0.45-5.

Tabelle 20: Temperaturverschiebung der PCM-Leim Mischungen in Abhängigkeit der speicherbaren Wärmeenergie.

Name der Mischung	PCM-Anteil (Vol.-%)	Speicherbare Wärmeenergie von 5 °C bis 50 °C (gesamt) (KJ/m <sup>3</sup> )	Speicherbare Wärmeenergie von 5 °C bis 50 °C (latent)		Zeitpunkt der Peak- Temperatur $\theta_m = 24,75$ °C (Heizen) (s)	Zeitpunkt der Peak- Temperatur $\theta_m = 20,80$ °C (Kühlen) (s)
			(KJ/m <sup>3</sup> )	(%)		
ZL-0.3-REF	0	70970,10	0,00	0,0	726	1212
ZL-0.3-5	5	77202,60	4599,86	5,9	918	1518
ZL-0.3-10	10	81391,50	9199,73	11,3	1080	1752
ZL-0.3-20	20	92041,60	18399,5	19,9	1446	2100
ZL-0.3-30	30	101693,00	27599,2	27,1	1818	2748
ZL-0.45-REF	0	60839,60	0,00	0,0	690	1128
ZL-0.45-5	5	66817,20	4599,86	6,9	882	1476
ZL-0.45-10	10	71884,50	9199,73	12,8	1068	1740
ZL-0.45-20	20	87330,50	18399,5	22,0	1470	2226
ZL-0.45-30	30	92270,80	27599,2	29,9	1836	2898

Bei einem PCM-Volumenanteil von beispielsweise 30 Vol.-% und einem w/z von 0,45 kann, bis zum Erreichen einer mittleren Baustofftemperatur von 24,75 °C entsprechend der Peak-Temperatur des Phasenwechsels während des Heizens, eine maximale Dauer von 1836 Sekunden erzielt werden. Im Vergleich zur Referenzmischung ohne PCM ZL-0.45-REF ergibt sich damit eine Verzögerung von  $\Delta t = 1836 \text{ s} - 690 \text{ s} = 1146 \text{ s}$ . Gleichzeitig ergibt sich beim Abkühlen bis zum Erreichen einer mittleren Baustofftemperatur von 20,80 °C eine maximale Dauer von 2898 Sekunden. Die erhöhte Verzögerungswirkung während des Abkühlprozesses ist auf die Ausbildung eines zweiten Sattelpunktes zurückzuführen, welcher auf dem zweiten

Peak der  $\rho \cdot C_{eff}$ - Modellkurve für den Abkühlprozess basiert. Ferner ist der Absolutwert des ersten Peaks der  $\rho \cdot C_{eff}$ - Modellkurve des Abkühlens um  $1,5 \text{ (Jm}^{-3}\text{K}^{-1})10^{-6}$  höher im Vergleich zum Heizprozess, wobei die Enthalpie unverändert bleibt. (siehe Abschnitt 4.1.1.1).

Entsprechend zeigen die Ergebnisse, dass die latenten Effekte der MPCM innerhalb eines homogenisierten Kompositmaterials mit Hilfe der verwendeten Modellvorstellung simuliert werden können und implizit das thermische Verhalten der untersuchten Baustoffsysteme vorhergesagt werden kann. Mit der signifikanten Zeitverzögerung kann grundsätzlich die Effizienz der Integration von MPCM als Wärmespeichermaterial in einem zementgebundenen Baustoffsystem demonstriert werden. Je höher die Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  eines Materials ist, umso länger benötigt dieses, um seine Materialtemperatur einer umgebungsbedingten Temperaturänderung anzupassen. Bauteile aus PCM dotierten Baustoffen heizen im Sommer langsamer auf bzw. kühlen im Winter langsamer aus. Bei einer instationären Betrachtungsweise sorgen ein langsames Aufheiz- und Abkühlverhalten von Baustoffen implizit für geringere Transmissionswärmeverluste über Bauteile einer Gebäudehülle. Ferner kann durch die zeitliche Verzögerung des Aufheiz- und Abkühlprozesses von Baustoffen das individuelle Raumklima stabilisiert werden.

In diesem Zusammenhang ist jedoch zu erwähnen, dass die numerisch betrachteten PCM-Zementleime als Bindemittelkomponente innerhalb eines typischen Baustoffsystems anzusehen sind. Die Wärmespeicherfähigkeit und die daraus resultierenden Temperaturentwicklungen sind aus baupraktischen Gesichtspunkten entsprechend zu relativieren. Durch die Integration von Gesteinskörnungen wird sich die Ausprägung der latenten Wärmeeffekte in Abhängigkeit der volumetrischen Zusammensetzung zu einem niedrigeren Niveau anpassen.

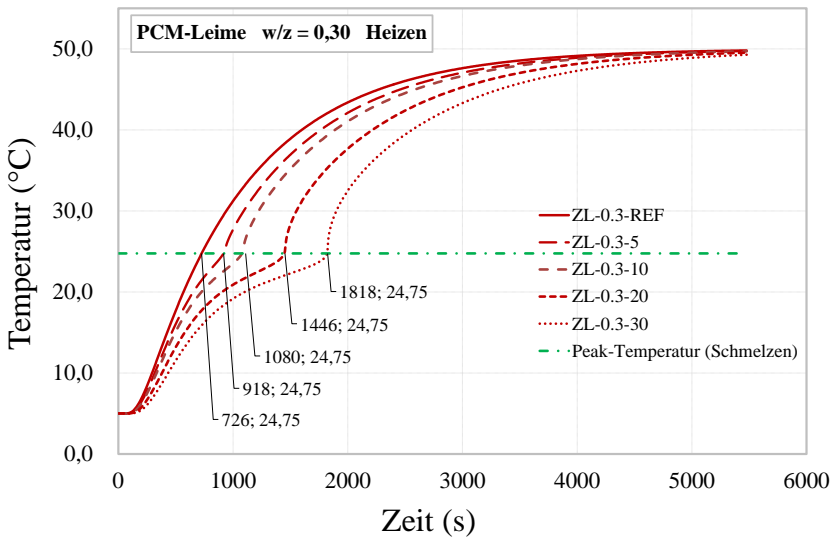


Abbildung 56: Simulation der Temperatur-Zeit-Kurven für das Aufheizen eines kugelförmigen Körpers aus PCM-Leimen mit einem  $w/z = 0,30$ .

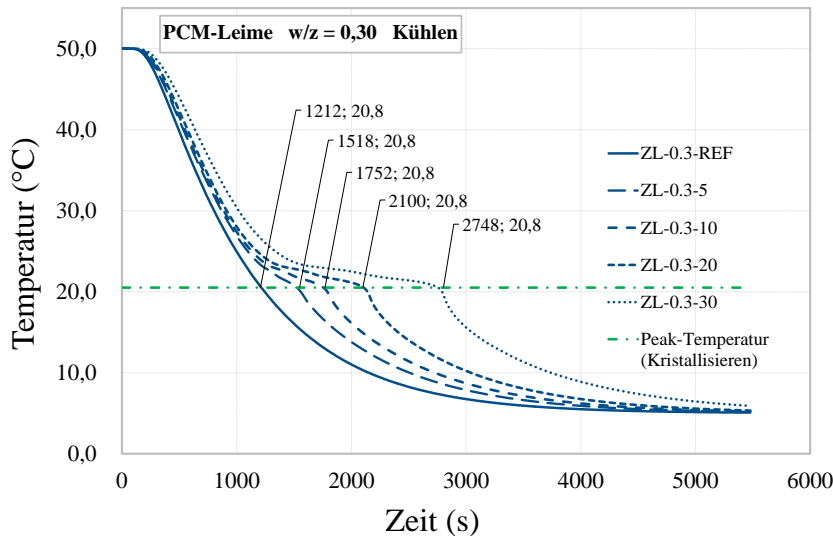


Abbildung 57: Simulation der Temperatur-Zeit-Kurven für das Abkühlen eines kugelförmigen Körpers aus PCM-Leimen mit einem  $w/z = 0,30$ .

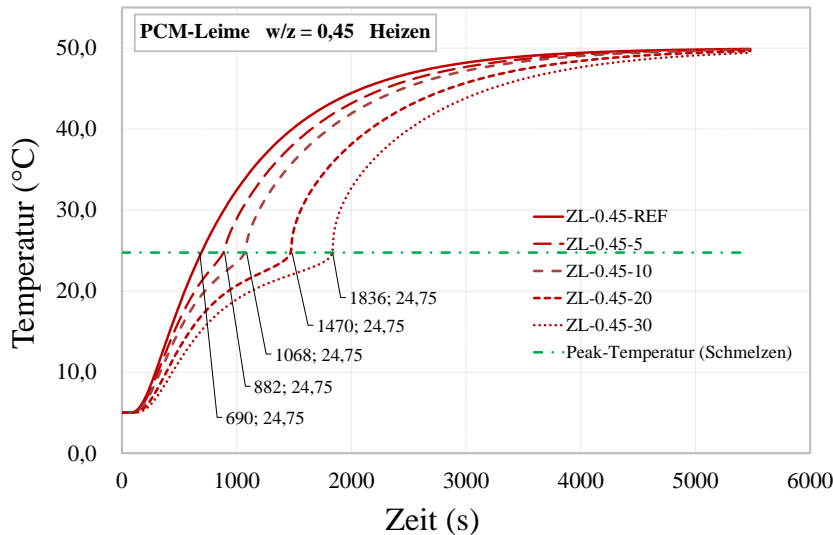


Abbildung 58: Simulation der Temperatur-Zeit-Kurven für das Aufheizen eines kugelförmigen Körpers aus PCM-Leimen mit einem  $w/z = 0,45$ .



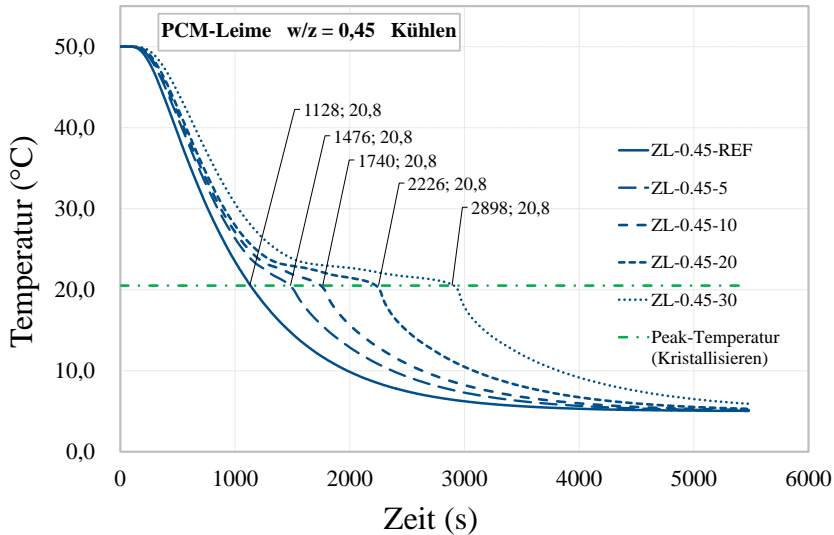


Abbildung 59: Simulation der Temperatur-Zeit-Kurven für das Abkühlen eines kugelförmigen Körpers aus PCM-Leimen mit einem  $w/z = 0,45$ .

### 5.3.1.2 PCM-RZB-Mörtel

In den folgenden Abbildungen sind die Simulationsergebnisse der PCM-RZB-Mörtel Mischungen dargestellt. Abbildung 60 und Abbildung 61 zeigen die Ergebnisse der SZB-Mischungen mit PCM dotiertem Standardziegelbruch und aus Abbildung 62 sowie Abbildung 63 sind die Simulationsergebnisse der PZB-Mischungen aus hochporösem Ziegelbruch zu entnehmen. Zusätzlich ist Tabelle 21 die Temperaturverschiebung der PCM-Leim Mischungen in Abhängigkeit der speicherbaren Wärmeenergie zu entnehmen.

Die simulativen Temperatur-Zeit-Kurven der PCM-RZB-Mörtel zeigen grundsätzlich den gleichen Trend wie die der PCM-Leim Mischungen. Analog ist deutlich zu erkennen, dass der latente Wärmeeffekt mit steigendem PCM-Volumenanteil von 65 Vol.-% auf 80 Vol.-% bezogen auf den offenen Kapillarporenraum im Vergleich zu den Referenzmischungen zunimmt. Dieser Effekt ist sowohl für die SZB-Mischungen als auch für die PZB-Mischungen zutreffend und verstärkt sich für die Mischungen mit einem  $Z/RZB = 40/60$  Verhältnis.

Der vorhandene „Knick“ erscheint für jede PCM-Mörtel Mischung exakt bei Erreichen der Peaktemperatur  $\theta_m$  der individuellen  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modellkurve. Für die untersuchten Mischungen betragen die Peaktemperaturen  $\theta_m = 24,50$  °C für das Heizen und  $\theta_m = 22,80$  °C für das Abkühlen. Ferner ist die Ausbildung eines zweiten Sattelpunktes während des Abkühlprozesses bei Verwendung des PCM RT25HC im Vergleich zu dem MPCM der PCM-Leim Mischungen verstärkt. Dieser entspricht der Peak Temperatur des zweiten Peaks der jeweiligen  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modellkurve des Abkühlprozesses und tritt bei  $\theta_m = 17,50$  °C auf. Es ist erneut zu erkennen, dass  $\theta_m$  unabhängig von dem PCM-Volumenanteil ist.

Die Kurvenverläufe der PCM-RZB-Mörtel weisen für die Mischungen mit PCM Volumenanteilen von 65 Vol.-% und 80 Vol.-% bezogen auf den offenen Kapillarporenraum entsprechend den PCM-Leim Mischungen eine deutliche zeitliche Verschiebung zum höheren Niveau auf. Insgesamt ist jedoch die Verschiebung geringer als bei den PCM-Leim Mischungen.

Tabelle 21: Temperaturverschiebung der PCM-Leim Mischungen in Abhängigkeit der speicherbaren Wärmeenergie.

Name der Mischung	PCM-Füllgrad (Vol.-%)	Speicherbare Wärmeenergie von 5 °C bis 50 °C (gesamt) (KJ/m³)	Speicherbare Wärmeenergie von 5 °C bis 50 °C (latent)		Zeitpunkt der Peak- Temperatur $\theta_m = 24,50$ °C (Heizen) (s)	Zeitpunkt der Peak- Temperatur $\theta_m = 22,80$ °C (Kühlen) (s)
			(KJ/m³)	(%)		
M-REF-SZB (Z/RZB = 60/40)	0	78486,30	0,00	0,0	756	1140
M-SZB-65 (Z/RZB = 60/40)	65	88198,30	12077,20	13,7	1140	1530
M-SZB-80 (Z/RZB = 60/40)	80	88883,20	14931,60	16,8	1212	1602
M-REF-SZB (Z/RZB = 40/60)	0	74901,20	0,00	0,0	714	1032
M-SZB-65 (Z/RZB = 40/60)	65	92434,50	18225,20	19,7	1242	1626
M-SZB-80 (Z/RZB = 40/60)	80	96719,30	22748,50	23,5	1362	1758
M-REF-PZB (Z/RZB = 60/40)	0	76935,30	0,00	0,0	804	1188
M-PZB-65 (Z/RZB = 60/40)	65	88590,70	11514,90	12,9	1194	1584
M-PZB-80 (Z/RZB = 60/40)	80	90551,60	14353,2	15,9	1242	1644

M-REF-PZB (Z/RZB = 40/60)	0	71989,00	0,00	0,0	726	1080
M-PZB-65 (Z/RZB = 40/60)	65	92704,40	17572,00	18,9	1308	1710
M-PZB-80 (Z/RZB = 40/60)	80	95454,50	21698,10	22,7	1374	1782

Ein direkter Vergleich zwischen den beiden Baustoffsystemen PCM-Leim und PRM-RZB-Mörtel ist nicht möglich, da die PCM-Leim Mischungen reine Bindemittelsysteme darstellen und die PCM-RZB-Mörtel tatsächliche Mörtelsysteme. Daher erfolgt eine differenzierte Betrachtungsweise der beiden Systeme.

Des Weiteren kann an den Kurvenverläufen der PCM-RZB-Mörtel deutlich der Effekt der Wärmeleitfähigkeit erkannt werden. Die Mischungen mit den Z/RZB Verhältnissen  $Z/RZB = 40/60$  besitzen aufgrund der höheren RZB-Anteile im Vergleich zu den  $Z/RZB = 60/40$  Mischungen höhere Wärmeleitfähigkeiten. Diese führen zu einer zeitlichen Verschiebung der Kurven hin zu einem niedrigen Niveau. Dieser Effekt ist insbesondere an den Referenzmischungen M-SZB-REF und M-PZB-REF zu erkennen. Damit erfolgt eine im Verhältnis schnellere Temperaturänderung. Aufgrund dieses Phänomens wirkt sich der höhere Anteil an PCM-RZB nur geringfügig auf die Mörtelkomposite aus. Die Verschiebung der Temperatur-Zeitkurven, hin zu einem niedrigen zeitlichen Niveau, kompensiert bei den Mischungen mit  $Z/RZB = 40/60$  den Effekt des höheren PCM-RZB Anteils.

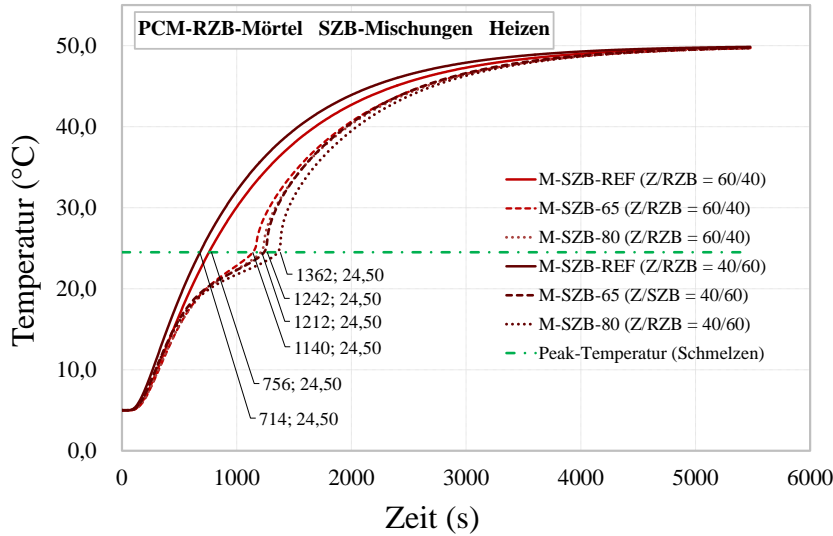


Abbildung 60: Simulation der Temperatur-Zeit-Kurven für das Aufheizen der kugelförmigen Körper der PCM-RZB-Mörtel für die SZB-Mischungen.

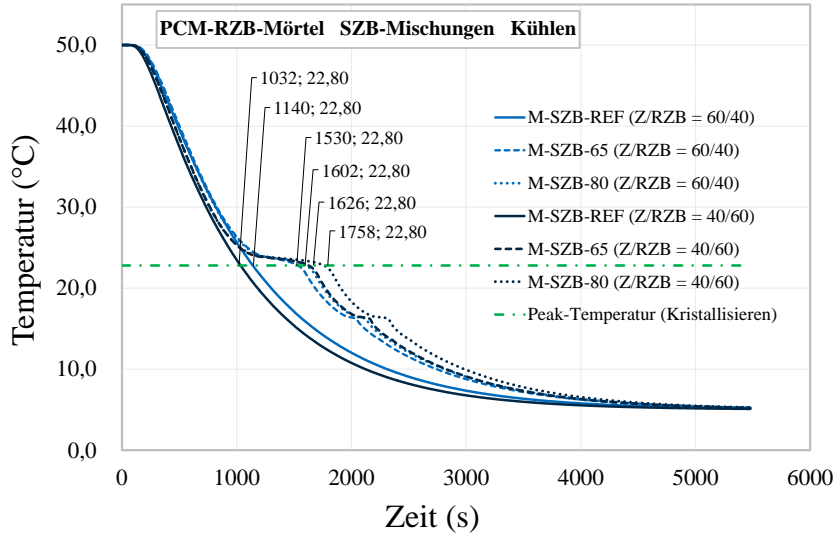


Abbildung 61: Simulation der Temperatur-Zeit-Kurven für das Abkühlen der kugelförmigen Körper der PCM-RZB-Mörtel für die SZB-Mischungen.

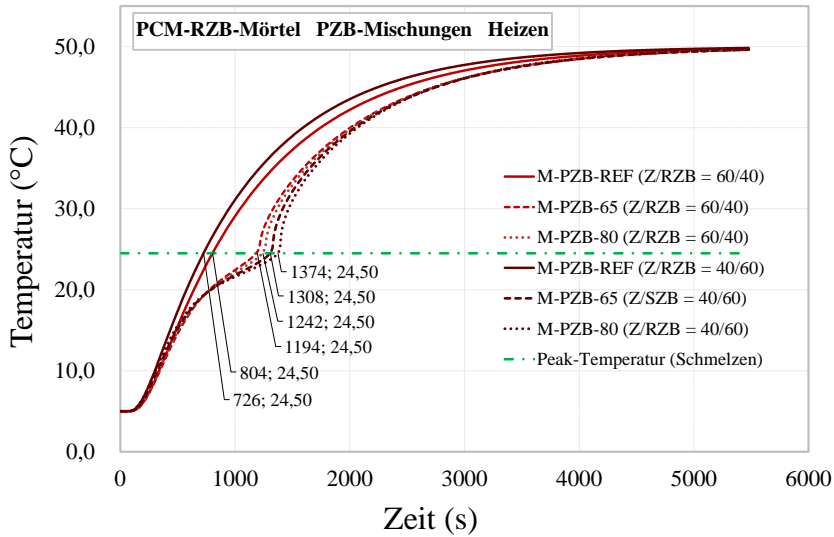


Abbildung 62: Simulation der Temperatur-Zeit-Kurven für das Aufheizen der kugelförmigen Körper der PCM-RZB-Mörtel für die PZB-Mischungen.

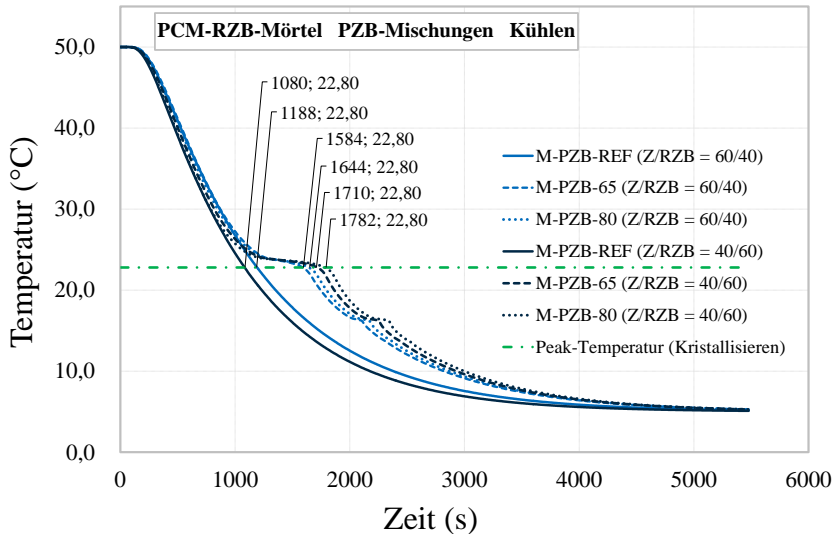


Abbildung 63: Simulation der Temperatur-Zeit-Kurven für das Abkühlen der kugelförmigen Körper der PCM-RZB-Mörtel für die PZB-Mischungen.

## 5.4 Einfluss der Kurvenkonstitution der $\rho \cdot C_{eff}$ –Kurven auf die Temperaturentwicklung als Funktion der Zeit im Baustoffsystem

Zusätzlich zum absoluten Betrag der Wärmespeicherfähigkeit eines Baustoffes beeinflusst die Kurvenkonstitution einer  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurve zur Beschreibung der Wärmespeicherfähigkeit unmittelbar die simulierte Temperaturentwicklung in Abhängigkeit der Zeit innerhalb eines Körpers, wenn dieser einer Temperaturänderung ausgesetzt wird. Der präsentierte Ansatz des homogenisierten  $\rho \cdot C_{eff}$  Basismodells unter Punkt 4.1 soll als Bemessungsgrundlage der Wärmeenergiespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  PCM dotierter Baustoffsysteme dienen. Auf dieser Grundlage können weiterführend thermische Bemessungen ganzer Bauteile erfolgen. In diesem Zusammenhang sind sowohl der instationäre Wärmeverlust als auch die Temperaturentwicklung über die Zeit an Bauteiloberflächen und in verschiedenen Bauteiltiefen bemessungsrelevante Größen. Diese dynamischen Größen können nur mittels numerischer Simulationsmethoden ermittelt werden. Über verschiedene Kurvenapproximationen im Vergleich zum  $\rho \cdot C_{eff}$  Basismodells soll nachfolgend grundsätzlich aufgezeigt werden, wie stark sich die modellspezifischen Abweichungen entsprechender  $\rho \cdot C_{eff}$  Kurvenverläufe auf die Temperaturentwicklung eines PCM-Baustoffsystems auswirken (Abbildung 64). Implizit wird mit dieser Untersuchung ein erforderlicher Detaillierungsgrad eines Approximationsmodells ermittelt. Dieses Approximationsmodell dient ferner als Grundlage zur inversen Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  auf Basis der DKK-Methode [6], beschrieben in Abschnitt 7.

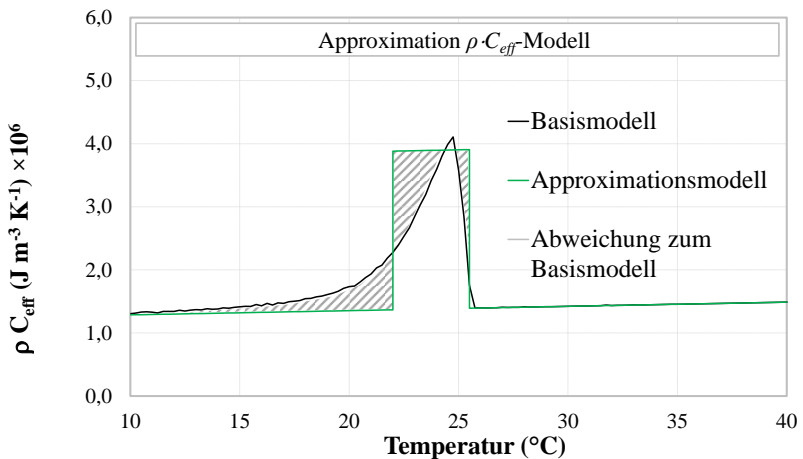


Abbildung 64: Schematische Darstellung des  $\rho \cdot C_{eff}$  Basismodells, eines Approximationsmodells und dessen Abweichung zum Basismodell.

Als thermische Randbedingung werden in Deutschland beispielsweise instationäre Temperaturdatensätze auf Grundlage eines ortsspezifischen Klimas, ausgedrückt in sogenannten Test-Reference-Years (TRY) [123], angesetzt. Die TRY-Daten basieren auf Datenerhebungen des Deutschen Wetterdienstes DWD mit einer geographischen Auflösung von  $1\text{ km}^2$  [123]. Die maximale Temperaturabweichung zum Mittelwert der Temperaturdatensätze, in Abhängigkeit der Messgenauigkeit der eingesetzten Messtechnik, wird mit  $|0,6\text{ K}|$  festgesetzt [123].

Wird nun ein solcher Temperaturdatensatz als Randbedingung bei der thermischen Bemessung definiert, kann die resultierende baustoffspezifische Temperaturentwicklung ebenfalls nur eine Genauigkeit von maximal  $|0,6\text{ K}|$  aufweisen. Dieses Erkenntnis bildet die Basis zur Quantifizierung eines hinreichenden Detaillierungsgrades des Approximationsmodells zur Beschreibung der temperaturabhängigen Wärmeenergiespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$  als thermische Materialkenngröße PCM dotierter Baustoffe. Folglich kann ein Approximationsmodell, das simulativ zu einer maximalen Abweichung von  $|0,6\text{ K}|$  zum  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$  Basismodells führt, bautechnisch verwendet werden.

#### 5.4.1 Approximation der $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ -Kurven

In diesem Abschnitt soll der zuvor erwähnte Einfluss der Kurvenkonstitution auf die Temperatur-Zeit-Entwicklung numerisch untersucht werden. Die Untersuchung erfolgt repräsentativ nur an der Mischung ZL-0.45-10. Die Ergebnisse sind auf alle weiteren Mischungen übertragbar. Anhand sechs unterschiedlicher Kurvenapproximationsmodelle wurden die Temperatur-Zeit-Kurven auf Basis der ACC-Methode simuliert und mit den Ergebnissen der Simulation des  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ -Kurvenmodells aus Abschnitt 4.1.1 als Basismodell verglichen. Diese Untersuchung soll zeigen, welche Genauigkeit einer  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ -Kurvenapproximation nötig ist, um die Temperaturentwicklung innerhalb eines Körpers für Bauanwendungen ingenieurmäßig berechnen zu können.

Zur Beschreibung der Kurven werden sie in einen linearen sensiblen und einen nichtlinearen latenten Anteil aufgeteilt. Es ist zu erwähnen, dass bei der Konstruktion der Approximationskurven das Integral der Kurven als Nebenbedingung immer gleich und als konstant anzunehmen ist. In Anlehnung an [124] erfolgt die Bestimmung des latenten Anteils unter Anwendung einer linearen Basislinie. Die Kurvenpunkte oberhalb der Basislinie beschreiben den latenten Anteil und alle Kurvenpunkte unterhalb der Basislinie den sensiblen Anteil. Die Abbildung des sensiblen Anteils findet unter Anwendung des mathematischen Ansatzes einer linearen Funktion nach Gleichung Gl. (69) statt. Nach der getrennten Approximation beider Anteile erfolgte anschließend die Addition beider Anteile.

$$f(\theta) = a\theta + b \quad (69)$$

Als Kurvenformmodelle für den latenten Anteil kommen die Ansätze Rechteck, Multi-Rechteck, Dreieck, Exponent und Multi-Gauß in Form eines Multi-Peak Ansatzes zur Anwendung. Die Multi-Rechteck Form ist als Stufenapproximation anzusehen. Dabei ist in die Stufenschnittweite 2K (Multi-Rechteck 2K) und 1K (Multi-Rechteck 1K) zu unterscheiden. Die Positionierung der Rechtecke ergibt sich durch eine iterative Minimierungsberechnung der geringsten Abweichung zum  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurvenmodell aus Abschnitt 4.1.1. Die Minimierungsberechnung erfolgt mittels der generalisierten reduzierten Gradienten (GRG) Methode und das Integral der  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurve in den Grenzen  $\theta=5^\circ\text{C}$  und  $\theta=50^\circ\text{C}$  bleibt konstant.

Die Dreieckapproximation erfolgt durch die Positionierung der Dreiecksspitze als Peaktemperatur  $\theta_m$ . Die Funktion mit der Steigung  $a$  unter- und oberhalb von  $\theta_m$  errechnet sich nach der mathematischen Formulierung zur Beschreibung einer Geradengleichung. Die Steigung errechnet sich analog zur Positionierung der Rechtecke über eine iterative Minimierungsberechnung der geringsten Abweichung zum  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurvenmodell aus Abschnitt 4.1.1.

Die exponentielle Kurvenentwicklung wird im Temperaturbereich kleiner der Peaktemperatur  $\theta_m$  mit dem Ansatz des exponentiellen Wachstums und im Temperaturbereich größer  $\theta_m$  mit dem Ansatz des exponentiellen Zerfalls beschrieben. Die Funktionen sind nachfolgend dargestellt:

$$f(\theta) = C_F + (-C_F + C_{max})e^{\alpha_1(\theta - \theta_m)} \quad \text{für } \theta \leq \theta_m \quad (70)$$

$$f(\theta) = C_{FL} + (-C_{FL} + C_{max})e^{-\alpha_2(\theta - \theta_m)} \quad \text{für } \theta > \theta_m \quad (71)$$

Die Approximation über den Multi-Peak Ansatz erfolgt auf Basis der Gaußschen Verteilungsfunktion. Die gewählte Funktion mit maximal drei Peaks besteht aus der Addition der drei Einzelfunktionsterme. Die Funktionsgleichung ist nachfolgend in Gleichung Gl. (72) angegeben:

$$f(\theta) = y_0 + a\theta + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_1}{w_1} e^{-2\left(\frac{\theta - xc_1}{w_1}\right)^2} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_2}{w_2} e^{-2\left(\frac{\theta - xc_2}{w_2}\right)^2} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_3}{w_3} e^{-2\left(\frac{\theta - xc_3}{w_3}\right)^2} \quad (72)$$

Die approximierten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurvenverläufe sowie der Kurvenverlauf des  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurvenmodells aus Abschnitt 4.1.1 für das Heizen und Abkühlen sind in Abbildung 65 und Abbildung 66 dargestellt. Die Ergebnisse der numerischen Untersuchung sind nachfolgend in Abschnitt 5.4.2 aufgezeigt.



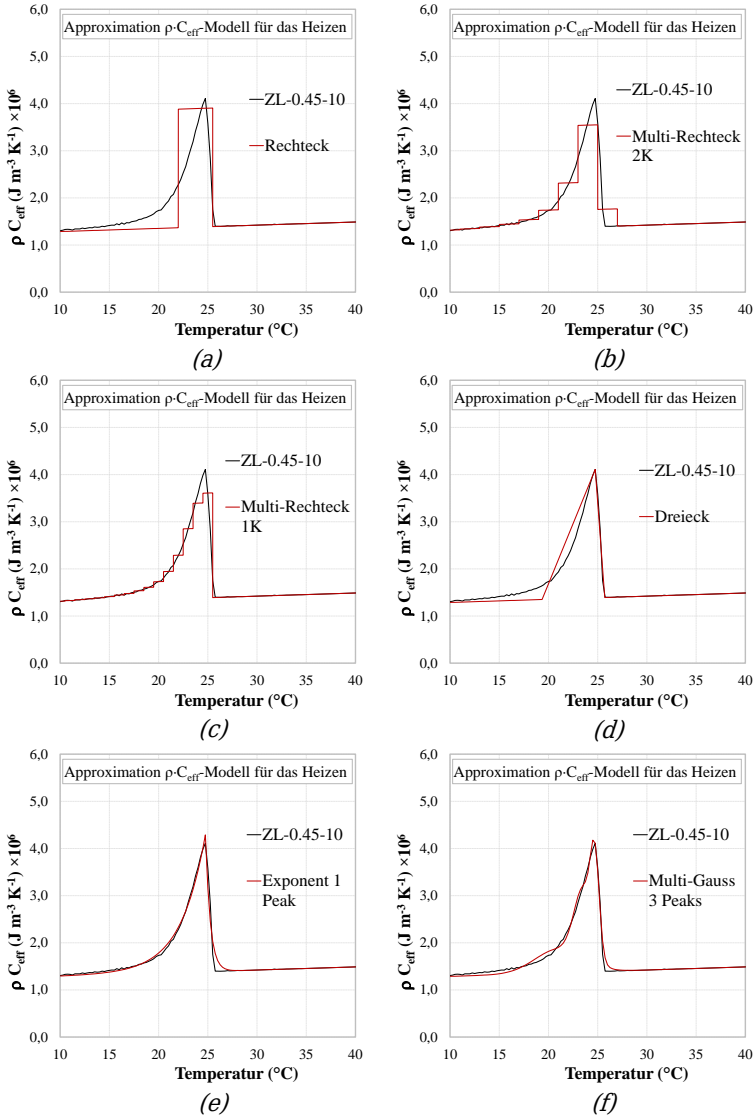


Abbildung 65: Approximationsmodelle des  $\rho C_{\text{eff}}$ -Kurvenverlaufs für das Heizen: Rechteck (a), Multi-Rechteck 2K (b), Multi-Rechteck 1K (c), Dreieck (d), Exponent 1Peak (e) und Multi-Gauß 3 Peaks (f).

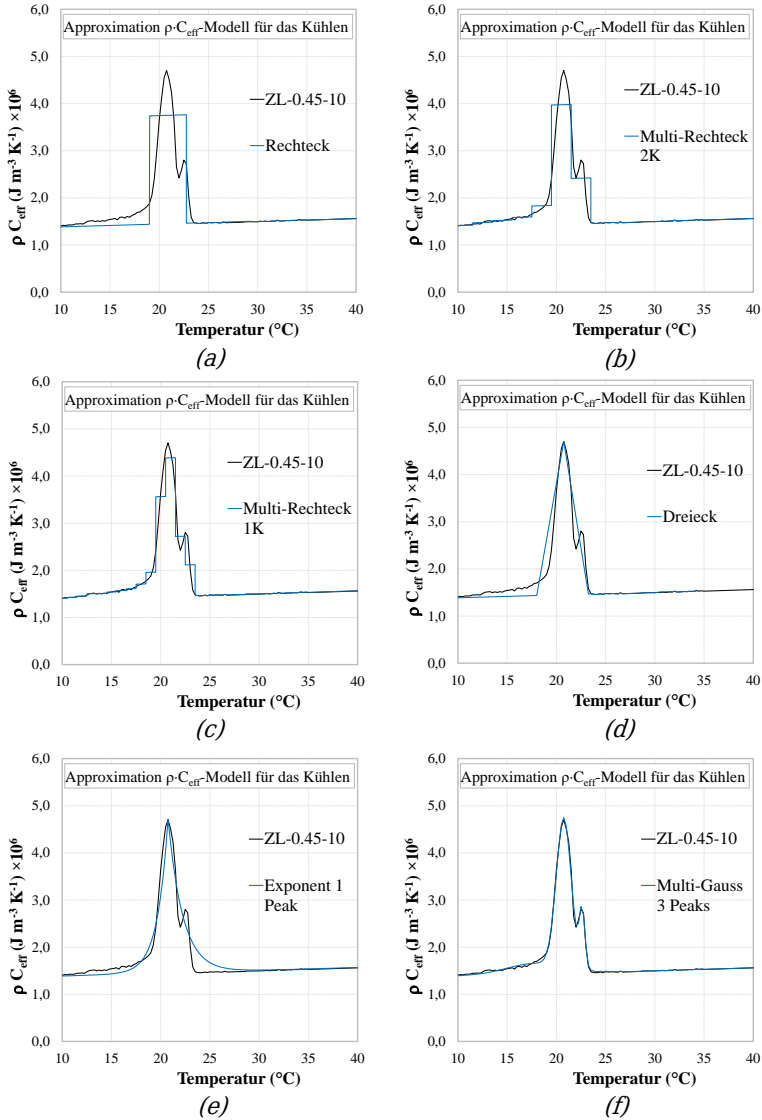


Abbildung 66: Approximationsmodelle des  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ -Kurvenverlaufs für das Abkühlen: Rechteck (a), Multi-Rechteck 2K (b), Multi-Rechteck 1K (c), Dreieck (d), Exponent 1 Peak (e) und Multi-Gauß 3 Peaks (f).

#### 5.4.2 Ergebnisse der Simulationen der Temperaturentwicklung in Abhängigkeit unterschiedlicher Kurvenkonstitution der $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurven

Auf Basis der ACC-Methode (siehe Abschnitt 5.2) wird nachfolgend die zeitabhängige Temperaturentwicklung repräsentativ für die Baustoffmischung ZL-0.45-10 in Abhängigkeit unterschiedlicher Approximationsmodelle des  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurvenverlaufs numerisch untersucht. Die Simulationsergebnisse des Heiz- und Abkühlprozesses mit den Angaben der Temperaturabweichungen zum  $\rho \cdot C_{eff}$  Basismodell sind im Anhang A3 in Abbildung 118 und Abbildung 119 angegeben.

Es ist klar zu erkennen, dass grundsätzlich die größte Temperaturabweichung im Phasenwechselbereich liegt. Sowohl für den Heizprozess als auch für den Abkühlprozess weist das  $\rho \cdot C_{eff}$  Approximationsmodell (Rechteck) die größte Abweichung zum  $\rho \cdot C_{eff}$  Basismodell auf. Die betragsmäßige maximale Abweichung beträgt |2,04 K| für den Heizprozess und |1,17 K| für den Abkühlprozess.

Bereits bei einer Kurvenverlaufsdetaillierung hin zu einer stufenförmigen Approximation mit einer Temperaturstufe von 2 K (Multi-Rechteck 2 K) kann die Abweichung zum Basismodell auf |0,66 K| für den Heizprozess und auf |0,86 K| für den Abkühlprozess verringert werden. Eine weitere Detaillierung hin zu einer Temperaturstufe von 1K verringert die Abweichung unter |0,20 K| für das Heizen und Abkühlen.

Bei einer Approximation mit dem Approximationsmodell (Dreieck) werden wiederum größere Abweichungen von maximal |0,95 K| für das Heizen und |1,17 K| für das Abkühlen erzielt. Die Abweichungen sind auf den scharf-unstetigen Verlauf der Dreieckskurve im Onsetbereich der Heizkurve und im Offsetbereich der Kühlkurve zurückzuführen.

Der Heizprozess kann mit dem Ansatz eines exponentiellen Wachstums bis zur Peak-Temperatur  $\theta_m$  und einem exponentiellen Zerfall im Temperaturbereich größer  $\theta_m$  sehr gut abgebildet werden. Die maximale Abweichung beläuft sich auf kleiner |0,10 K| und erreicht damit die genaueste Annäherung zum  $\rho \cdot C_{eff}$  Basismodell. Die Ergebnisse des Abkühlprozesses weisen eine größere Abweichung auf. Der während des Kristallisationsprozesses auftretende zweite Peak kann mit dem stetig wachsenden exponentiellen Verlauf nicht modelliert werden. Demnach ergibt sich eine maximale Abweichung von |0,61 K|.

Die Approximation mit einem Multi-Gauß Ansatz liefert sowohl für den Heiz- als auch den Abkühlprozess eine Annäherung mit Abweichungen kleiner |0,30 K|. In Anbetracht dessen, dass die maximale Abweichung für den Kühlprozess kleiner |0,05 K| beträgt, wird die Approximation des (Multi-Gauß 3 Peaks) Ansatzes als genaueste Beschreibung des Heiz- bzw. Kühlprozesses bewertet. Darüber hinaus entspricht die Multi-Peak Funktion einer international anerkannten Approximation zur Beschreibung endothermer und exothermer Phasenwechselprozesse. Insbesondere die Ausprägung mehrerer Peaks bei reinen PCM oder bei PCM-Gemischen kann nur durch einen Multi-Peak Ansatz abgebildet werden. Die für das Bauwesen verwendeten organischen PCM auf Paraffin- und/oder Bio-Basis weisen überwiegend zwei Peaks auf, wodurch die Approximation mit 3 Peaks als hinreichend genau angesehen wird. Dennoch ist die Erweiterung auf mehr als 3 Peaks möglich.

Insgesamt kann bei betragsmäßig gleicher Enthalpie der Einfluss der Kurvenkonstitution der  $\rho \cdot c_{eff}$ -Kurven als gering eingestuft werden. Schon eine sehr grobe Approximation mittels eines Rechteckmodells führt zu maximalen Abweichungen kleiner  $|2,1 \text{ K}|$ , welche bautechnisch bereits als gering anzusehen sind. Mit einer Erhöhung des Detaillierungsgrades der rechteckigen Anpassung hin zu einer Stufen-Annäherung mit 1 K Schritten, verringert sich die Abweichung zum  $\rho \cdot c_{eff}$  Basismodell auf unter  $|0,20 \text{ K}|$ . Zur quantifizierten Bewertung eines maßgebenden Detaillierungsgrades des Approximationsmodells werden in dieser Arbeit die zuvor beschriebenen betragsmäßig maximalen Abweichungen der simulierten Temperatur-Zeit-Kurven auf Grundlage des  $\rho \cdot c_{eff}$  Basismodell herangezogen. Auf Grundlage der zuvor beschriebenen Test-Reference-Years TRY wird in dieser Arbeit die maximale Abweichung eines Approximationsmodells zum  $\rho \cdot c_{eff}$  Basismodell mit  $|0,6 \text{ K}|$  festgesetzt. Die Approximationsmodellansätze (Multi-Rechteck 1 K) mit einer maximalen Abweichung von kleiner  $|0,20 \text{ K}|$  und (Multi-Gauß 3 Peaks) mit einer maximalen Abweichung von kleiner  $|0,30 \text{ K}|$  erfüllen demzufolge sowohl für den Heizprozess als auch für den Abkühlprozess den angestrebten Genauigkeitsgrad der Approximation des  $\rho \cdot c_{eff}$  Kurvenverlaufs. Eine Übersicht zum Vergleich der Temperatur-Zeit-Entwicklungen auf Grundlage der Approximationsmodelle ist Abbildung 67 zu entnehmen. Die jeweiligen genauen Abweichungen zum  $\rho \cdot c_{eff}$  Basismodell als Funktion der Zeit sind Anhang A3.1 und A3.2 zu entnehmen.

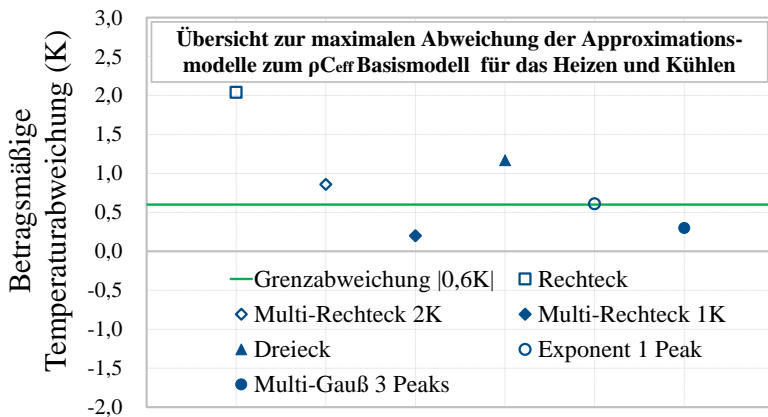


Abbildung 67: Übersicht zur maximalen Abweichung der Approximationsmodelle zum  $\rho \cdot c_{eff}$  Basismodell.

## 5.5 Zusammenfassung

In Abschnitt 5 erfolgte die numerische Simulation der Temperaturentwicklung in Abhängigkeit der Zeit an virtuellen Kugelkörpern, um das thermische Verhalten von PCM dotierten Baustoffkompositen vorherzusagen. Die Modellierung wurde mit der ACC-Methode durchgeführt. Die effektiven Materialparameter der untersuchten Composite, berechnet in Abschnitt 4 dieser Arbeit, dienen als thermische Eingabeparameter.

Die Modellvorstellungen der Homogenisierung der thermischen Parameter  $\rho \cdot c_{eff}$  und  $\lambda_{eff}$  als effektive Materialkennwerte, angewendet in einem instationären Wärmetransportmodell mit Kugelkoordinaten, bilden hierbei die Basis für eine indirekte Messmethodik (DKK) zur Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot c_{eff}$  für Baustoffe mit integrierten PCM. Diese Methode ist unter Abschnitt 6 und 7 beschrieben. Des Weiteren dient die Modellvorstellung als Grundlage zur ingenieurmäßigen Bemessung PCM dotierter Baustoffe.

Die untersuchten Composite PCM-Leim und PCM-RZB-Mörtel stellen zwei unabhängige PCM dotierte Baustoffsysteme dar. Das System PCM-Leim enthält kommerzielle mikroverkapselte PCM. Das System PCM-RZB-Mörtel hingegen enthält ein im Zuge der Promotion entwickeltes Wärmespeichergranulat aus rezykliertem Ziegelbruch. Anhand der beiden unterschiedlichen PCM-Trägermaterialien und entsprechend unabhängiger PCM-Integration, kann die Anwendung des Modells an unabhängigen PCM-Baustoffsystemen aufgezeigt werden. Für beide Baustoffkomposite können die latenten Wärmeeffekte simuliert werden. Es kann gezeigt werden, dass sich mit zunehmendem PCM-Volumenanteil die latenten Effekte erhöhen und eine zeitliche Verschiebung der Temperatur-Zeit-Kurven zu verzeichnen ist. In diesem Zusammenhang verzögert sich das Aufheizen und Abkühlen der virtuellen Kugelkörper, beginnend von einer initialen Temperatur hin zu einer Endtemperatur, mit zunehmendem PCM-Volumenanteil. Dieser Trend ergibt sich für beide Baustoffsysteme unabhängig voneinander.

Ferner wurde unter Abschnitt 5.4 aufgezeigt, welche Auswirkung die Kurvenkonstitution einer  $\rho \cdot c_{eff}$  Kurve als Eingabeparameter auf die Temperatur-Zeit-Entwicklung hat. Mit dieser Untersuchung wurde ein erforderlicher Detaillierungsgrad eines  $\rho \cdot c_{eff}$  Approximationsmodells zur Simulation des Temperatur-Zeit-Verlaufs mit  $[0,6K]$  ermittelt. Die Genauigkeit von  $[0,6K]$  entspricht der Messgenauigkeit von TRY-Temperaturdatensätzen als Randbedingung bei einer thermischen Bemessung. Diese Anforderung kann sowohl für den Heiz- als auch Abkühlprozess mit den Approximationsmodellen Multi-Peak 1K und Multi-Gauß 3 Peaks erfüllt werden. Auf dessen Grundlage kann die Wärmespeicherfähigkeit eines PCM Kompositbaustoffs ingenieurmäßig beschrieben und zur bauphysikalischen Bemessung verwendet werden. Das Modell Multi-Gauß 3 Peaks wird ferner für die inverse Bestimmung der  $\rho \cdot c_{eff}$  Kurve in Kapitel 7 verwendet.

## 6 Modellvalidierung mit Dynamischer Kugelkalorimetrie (DKK)

### 6.1 Methodik

Zur Validierung der Simulationsmodelle der untersuchten und voneinander unabhängigen heterogenen Baustoffsysteme PCM-Leim und PCM-RZB-Mörtel wird eine im Zuge dieser Arbeit neu entwickelte kalorimetrische Messmethode (DKK) [6] verwendet. Die Heterogenität der untersuchten Baustoffsysteme verlangt ein hinreichend großes Prüfkörpervolumen. Ferner soll die Messung dynamisch erfolgen. Mit keiner herkömmlichen Methode können zurzeit repräsentative dynamische Messungen an heterogenen Kompositmaterialien mit entsprechender Probekörpergröße durchgeführt werden. Das Verfahren der Dynamischen Kugelkalorimetrie (DKK) [6] ist bereits als deutsches Patent beim Deutschen Patentamt registriert. Eine Veröffentlichung des Patents ist im Laufe des Jahres 2020 geplant.

Um das unter Abschnitt 5 beschriebene eindimensionale Wärmetransportmodell auf Basis einer Kugelhypothese mit den aus Abschnitt 4 modellierten effektiven Materialkennwerten zur Beschreibung des wärmetechnischen Verhaltens der zwei untersuchten Baustoffsysteme experimentell zu validieren, wurden kugelförmige Probekörper hergestellt. Der Kern des Kugelprobekörpers hat zu jeder Oberfläche, mit dem Radius  $r = R$ , den gleichen Abstand. Betrachtet man die Strecke vom Kern zu einem Oberflächenpunkt, so ist diese von der Oberfläche der Kugel begrenzt. Aufgrund der radialen Symmetrie kann der Kugelkern als adiabatisch angesehen werden. Dies ermöglicht bei dem experimentellen Verfahren die eindimensionale Betrachtung der unter Abschnitt 5 beschriebenen Problemstellung.

Mit dem DKK Verfahren soll die Temperaturentwicklung im Kern eines Kugelprobekörpers bei sich ändernden Umgebungstemperaturen untersucht werden. Hierfür wurde bei der Herstellung der Kugelprobekörper im Kern ein digitaler Temperatursensor installiert. Analog zur Simulation wurde der Kugelprobekörper in einer Klimakammer auf eine definierte Initialtemperatur  $\theta_{init}$  gebracht und nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts in einer weiteren Klimakammer unmittelbar einer Endtemperatur  $\theta_{End}$  als Umgebungstemperatur der Klimakammer ausgesetzt, bis der Probekörper ebenfalls mit der Umgebung der Klimakammer im thermischen Gleichgewicht stand. Dieser Prozess wurde ständig hinsichtlich der Temperaturen und der Zeit aufgezeichnet. Somit konnte die Temperaturentwicklung in der Kugel abhängig von den Umgebungstemperaturen über die Zeit ermittelt werden. In Abbildung 68 ist die Methodik des Messverfahrens schematisch dargestellt.

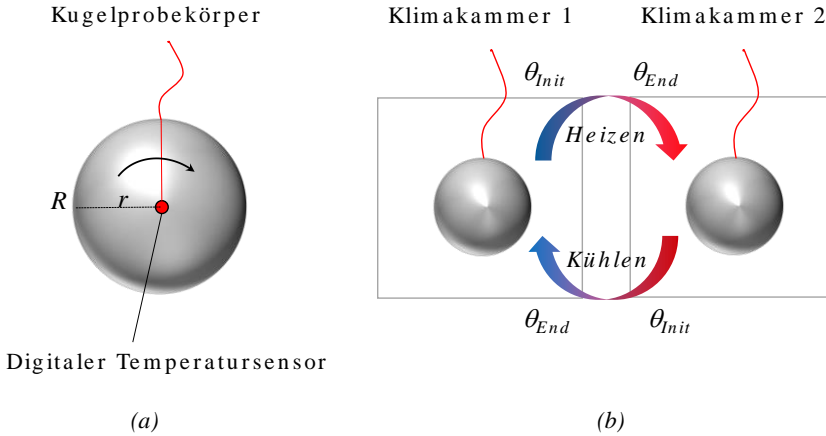


Abbildung 68: Schematische Darstellung eines Kugelprobekörpers (a) und die schematische Darstellung der DKK Messung (b) vgl. [6].

Des Weiteren kann mit der DKK-Methode eine inverse Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot c_{eff}$  auf Basis der experimentell ermittelten Temperatur-Zeit-Kurven als Funktion der Zeit dynamisch bestimmt werden. Dieses indirekte Verfahren zur Messung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot c_{eff}$  wird in Abschnitt 7 dieser Arbeit näher beschrieben.

## 6.2 Kugelprobekörper

Für jede Mischung der PCM-Leime und PCM-RZB-Mörtel wurden drei Kugelprobekörper mit einem Durchmesser von 70 mm auf Basis der Mischungsentwürfe unter Abschnitt 3.4 hergestellt. Das Herstellverfahren ist in Abbildung 69 (a) bis (f) dargestellt und entspricht dem Verfahren nach [6].

Zur Herstellung eines Kugelprobekörpers wurde eine Schalung aus zwei Kugelhälften aus Kunststoff bereitgestellt, in die ein Temperatursensor in einer Kugelhälfte platziert wurde (a). Es wurden Temperatursensoren (Dallas DS18B20 Programmable Resolution 1-Wire Digital Thermometer) verwendet. Die Messgenauigkeit der verwendeten Temperatursensoren betrug  $[0,5 \text{ K}]$  im Messbereich von  $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Jeder Sensor war mit drei Anschlusskabeln aus Kupfer ausgestattet. Jedes Kupferkabel hatte eine feste Position mit folgender Funktion: weiß zur Datenübermittlung, rot als Pluspol und schwarz als Minuspol. Der Abstand (Radius  $r=R$ ) zwischen dem Temperatursensor und dem Rand der Schalung wurde bestimmt, um eine räumliche Ausrichtung des Sensors exakt in Kugelmittle zu ermöglichen.

Der lichte Radius betrug bei allen Probekörpern  $R = 3,50$  cm. Zusätzlich wurden die Anschlusskabel als Kabelbündel durch eine Öffnung der Schalung geführt. Anschließend erfolgten das Zusammenführen der Kugelhälften sowie die Abdichtung der Austrittsöffnung für das Kabelbündel und aller Schalungsverbindungen, um ein Austreten des frischen Baustoffmaterials zu vermeiden (b). Danach wurde ein Einfüllstutzen platziert (b). Dieser diente der Erhöhung des Schalldruckes und sorgte für eine bessere Formstabilität des Kugelprobekörpers. Es folgten das Einfüllen und Verdichten der frischen Baustoffe, wobei die Lagestabilität des Sensors kontinuierlich überprüft wurde (c), (d). Die Mischungsentwürfe entsprachen jenen aus Abschnitt 3. Die Kugelprobekörper härteten 28 Tage unter Wasser bei einer Temperatur von  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  aus. Im Anschluss erfolgten das Ausschalen der ausgehärteten Prüfkörper sowie die Trocknung bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zum Erreichen der Massekonstanz (0,5 M.-%). Nach dem Erreichen der Massekonstanz konnten die DKK-Messungen erfolgen (e), (f).

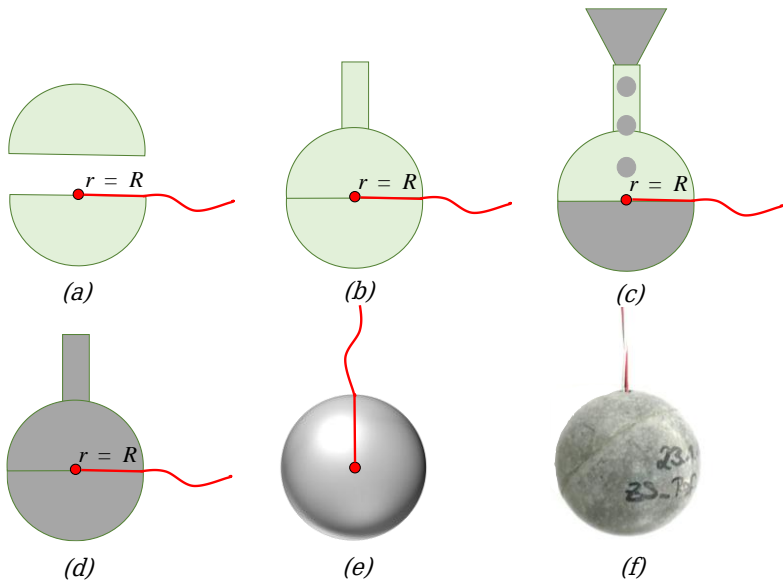


Abbildung 69: Schematische Darstellung der Kugelprobekörperherstellung: Positionierung des Sensors in den Schalungshälften (a), Zusammenfügen der Hälften, Abdichten und Anbringen des Einfüllstutzens (b), Einfüllen und Verdichten des Baustoffes (c) und (d), Aushärten und Entfernen der Schalung (e), realer ausgehärteter DKK-Kugelprobekörper, vgl. [6].



## 6.3 Versuchsdurchführung

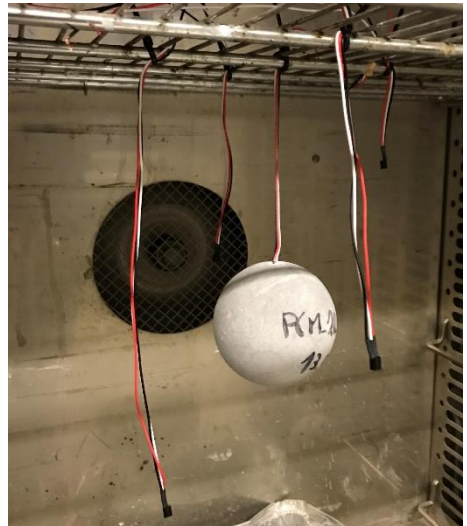
Zur Umsetzung des DKK-Verfahrens wurden zwei Klimaschränke zur Erzeugung der jeweilig nötigen Initialtemperatur  $\theta_{\text{init}}$  und Endtemperatur  $\theta_{\text{End}}$  verwendet. Zur Aufzeichnung der Umgebungstemperaturen und der Kugelkerntemperaturen wurde als Datenlogger ein Arduino UNO Board REV R3 [125] genutzt. Die Stromversorgung erfolgte über 12 V aus dem Stromnetz. Das Board war komplett verlötet, mit den Sensoren verbunden und zum Schutz in eine Kunststoffbox eingesetzt. Über einen digitalen Eingang konnten die Temperatursensoren (DS18B20 Programmable Resolution 1-Wire Digital Thermometer) angesteuert und ausgelesen werden. Jeder Sensor hatte eine individuelle Adresse. Mit der zugehörigen Software konnten die Adressen der Sensoren ausgelesen werden. Bei der Messung der Probekörper wurden die Temperaturen in den Klimakammern und die Kugelkörperkerntemperaturen in einer sechs Sekunden Taktung gemessen und gespeichert.

Zur Messung der getrockneten Kugelprobekörper standen zwei Klimaschränke zur Verfügung. In Klimaschrank 1 wurden die Kugelkörper auf eine definierte Initialtemperatur  $\theta_{\text{init}}$  konditioniert und nach dem Erreichen des thermischen Gleichgewichts in einen direkt neben dem ersten Klimaschrank befindlichen zweiten Klimaschrank unmittelbar auf eine Endtemperatur  $\theta_{\text{End}}$  konditioniert. Mit dem Datenlogger erfolgte die kontinuierliche Auszeichnung der Zeit in einer Zeitschrittweise von  $\Delta t = 6\text{s}$ . Somit konnten die Temperatur-Zeit-Kurven aus den Kugelprobekörpern ermittelt werden. Dieser Prozess wurde sowohl für den Heizprozess als auch für den Abkühlprozess gleichermaßen durchgeführt.

In den Klimaschränken wurden zusätzlich vier Umgebungssensoren installiert, um an verschiedenen Punkten der Prüfkammern die Umgebungstemperaturen zu messen (siehe Abbildung 70). Hierdurch konnten die Temperierungseinheiten hinsichtlich ihrer Gleichmäßigkeit getestet und eine mittlere Umgebungstemperatur, sowohl für den Aufheizprozess als auch für den Abkühlprozess, ermittelt werden. In diesem Zusammenhang war zu erkennen, dass die mittlere Umgebungstemperatur in der Heizkammer mit einer maximalen Abweichung von  $|0,2\text{K}|$  als konstant und homogen anzunehmen war. Die mittlere Umgebungstemperatur in der Kühlkammer schwankte über die Zeit mit Amplituden von  $|3,0\text{K}|$ , wobei die Temperaturverteilung in der Kammer als homogen zu verzeichnen war.



(a)



(b)

Abbildung 70: Datenlogger Arduino Uno Board REV R3 [125] zur Aufzeichnung der Temperaturzeit-Entwicklung (a) und die Positionierung eines Kugelprobekörpers in einem Klimaschrank sowie zugehörige Umgebungssensoren (b).

## 6.4 Ergebnisse der Validierungsversuche

Im folgenden Abschnitt sind die experimentell gewonnen Versuchsergebnisse der DKK-Validierungsversuche für jeweils drei DKK- Kugelprobekörper pro Mischung dargestellt. Punkt 6.4.1 zeigt die Ergebnisse der PCM-Leim-Mischungen und Punkt 6.4.2 die Ergebnisse der PCM-RZB-Mörtel.

### 6.4.1 Ergebnisse der Validierungsversuche der PCM-Leime

Abbildung 71 bis Abbildung 74 zeigen die Temperaturentwicklung über die Zeit des Kernsensors innerhalb der PCM-Leim Proben mit zwei verschiedenen w/z –Werten und drei verschiedenen MPCM Gehalten, d.h. Referenz-, 10 Vol.-%- und 20 Vol.-% MPCM-Zusatz. Die Mischungen basieren auf den unter Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Mischungsentwürfen. Für jede Mischung ist jeweils das durchschnittliche Ergebnis für den Heiz- und Abkühlprozess, gemessen an drei unabhängigen Kugelproben, dargestellt.

Wenn die Thermoelemente im Kern der Kugelproben einen Temperaturbereich zwischen 21-26 °C erreichen, findet der Phasenwechsel der MPCM allmählich in verschiedenen Tiefen der Kugelkörpers statt. Beim Abkühlen verschiebt sich der Kristallisationseffekt auf einen nied-

rigen Temperaturbereich von 18 °C bis 22 °C. Dies ist auf den vorhandenen leichten Unterkühlungseffekt der integrierten MPCM Komponente zurückzuführen. Die Unterkühlung überträgt sich demnach unmittelbar auf das gesamte Kompositmaterial. Die Temperatur-Zeit-Entwicklungen der MPCM-basierten Zementleimsysteme zeigen ein anderes thermischen Verhalten als die Referenzmischungen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Vorhandensein von MPCM die Temperaturkurve im Heizprozess nach rechts in Richtung niedriger Temperaturen verschiebt. Während des Abkühlens verschieben sich die Kurven nach links in einen höheren Temperaturbereich. Die Temperaturänderung im Kern der Proben wird aufgrund der erhöhten Wärmespeicherfähigkeit verzögert, sodass die jeweiligen Endtemperaturen bei den Mischungen mit einem Volumenanteil von 20 Vol.-% zuletzt erreicht werden. Hierbei ist zu erkennen, dass die in Abbildung 74 abgebildete Endtemperatur der Klimakammer nicht erreicht wird, da der Versuch vorher aufgrund technischer Probleme unterbrochen wurde. Die Ergebnisse konnten dennoch für die Validierung genutzt werden.

Des Weiteren sind deutlich scheinbare Sattelpunkte im Kurvenverlauf der PCM dotierten Systeme zu erkennen. Die Ausprägung nimmt mit höherem PCM-Volumenanteil zu. Dieser Sachverhalt wird für alle untersuchten PCM-Leim Systeme mit den w/z-Werten von 0,45, und 0,30 festgestellt. Die Ergebnisse demonstrieren deutlich die latente Wärmespeicherwirkung im Zuge des fest-flüssig bzw. flüssig-fest Phasenwechsels der integrierten MPCM.

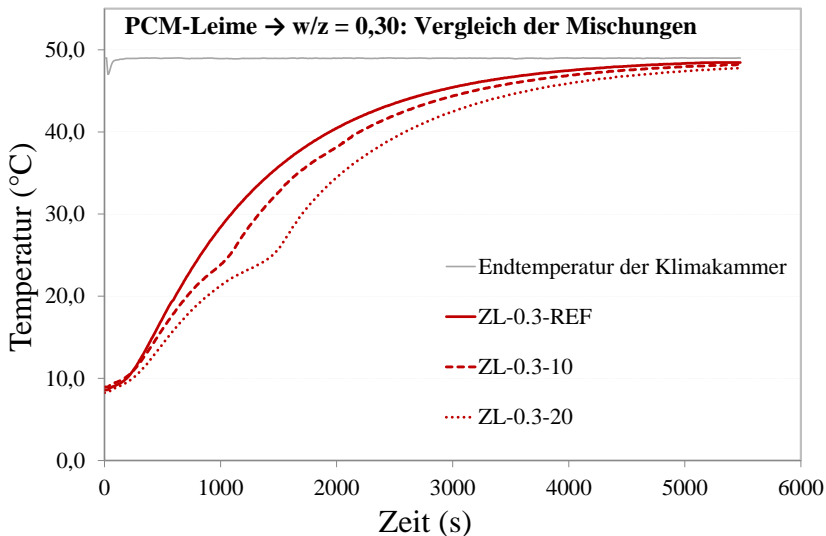


Abbildung 71: Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der ZL.0.3 PCM-Leime für das Heizen.

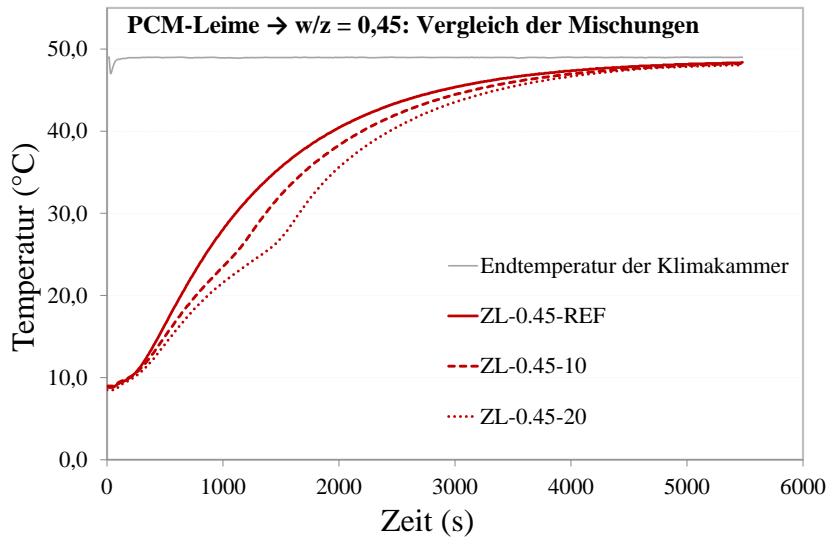


Abbildung 72: Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der ZL.0.45 PCM-Leime für das Heizen.

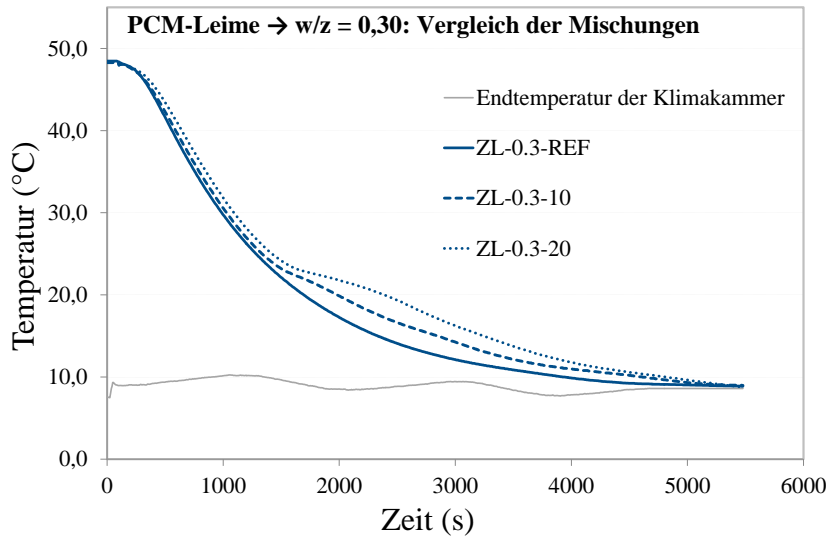


Abbildung 73: Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der ZL.0.3 PCM-Leime für das Abkühlen.

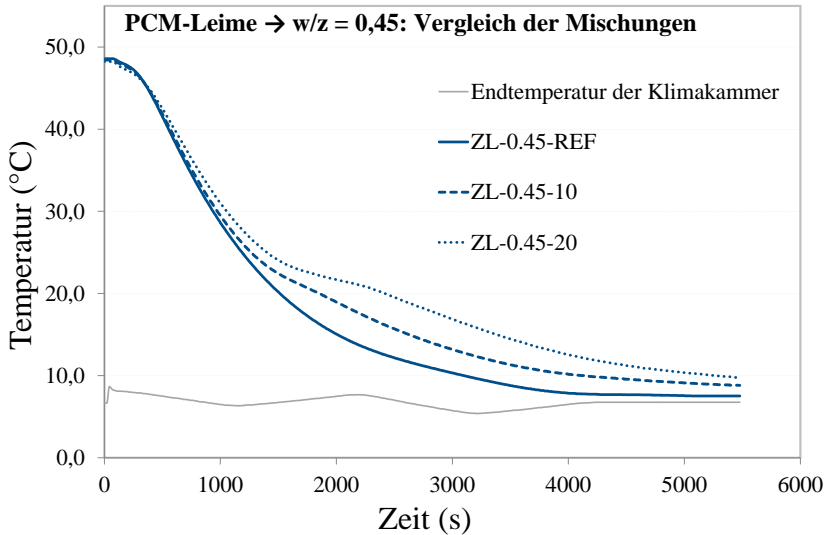


Abbildung 74: Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der ZL.0.45 PCM-Leime für das Abkühlen.

Bei den durchgeführten Messungen anhand von drei Kugelproben pro Mischung, kann eine sehr geringe Streuung erkannt werden. Zur Veranschaulichung werden in Abbildung 75 und Abbildung 76 die einzelnen Ergebnisse der drei Messungen für die Mischung mit der jeweils größten Abweichung dargestellt. Zu erkennen sind die Mittelwerte und die lokale Streuung der Ergebnisse. Die Ergebnisse beziehen sich auf die ZL-0.45-20-Proben für den Heizprozess und auf die ZL-0.45-10-Proben für den Abkühlprozess. Die Vergleichstests ergeben für das Heizen eine maximale Abweichung von  $|0,49 \text{ K}|$  in dem Temperaturbereich zwischen  $46^\circ\text{C}$  und  $48^\circ\text{C}$  und dem zugehörigen Zeitintervall zwischen 4000 s und 5000 s. Für das Abkühlen kann die maximale Abweichung zwischen  $18^\circ\text{C}$  und  $26^\circ\text{C}$  und dem zugehörigen Zeitintervall zwischen 1200 s und 2200 s zu  $|0,44 \text{ K}|$  bestimmt werden. Die restlichen Messungen der Mischungen der untersuchten Baustoffsysteme zeigen geringere Abweichungen. Mit einer maximalen Abweichung von  $|0,49 \text{ K}|$  bewegen sich die Ergebnisse innerhalb des Genauigkeitsintervalls von  $|0,5 \text{ K}|$  der eingesetzten Thermosensoren. Damit werden die Genauigkeit des DKK-Probekörpers und die Wiederholbarkeit des entwickelten Prüfverfahrens in diesem Validierungsversuchsprogramm bestätigt.

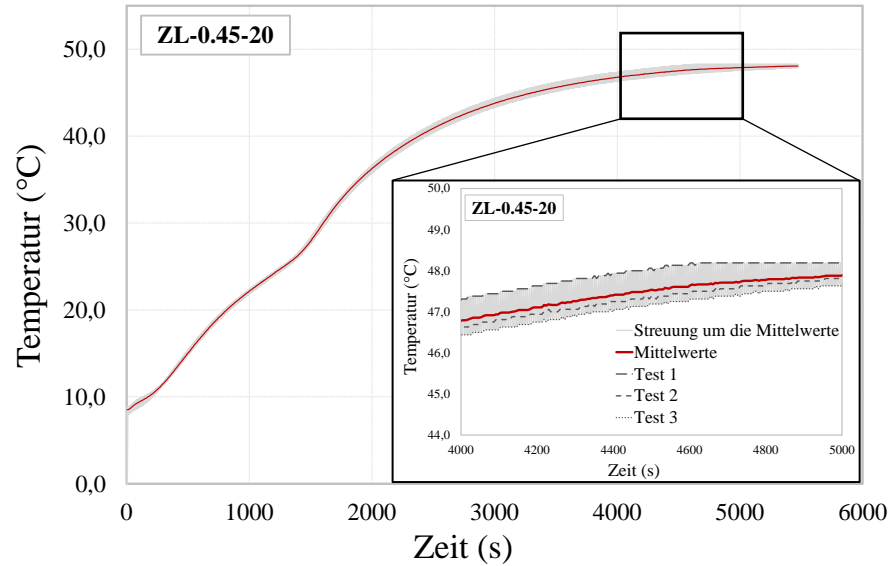


Abbildung 75: Maximale Abweichungen um die Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der PCM-Leime für das Heizen.

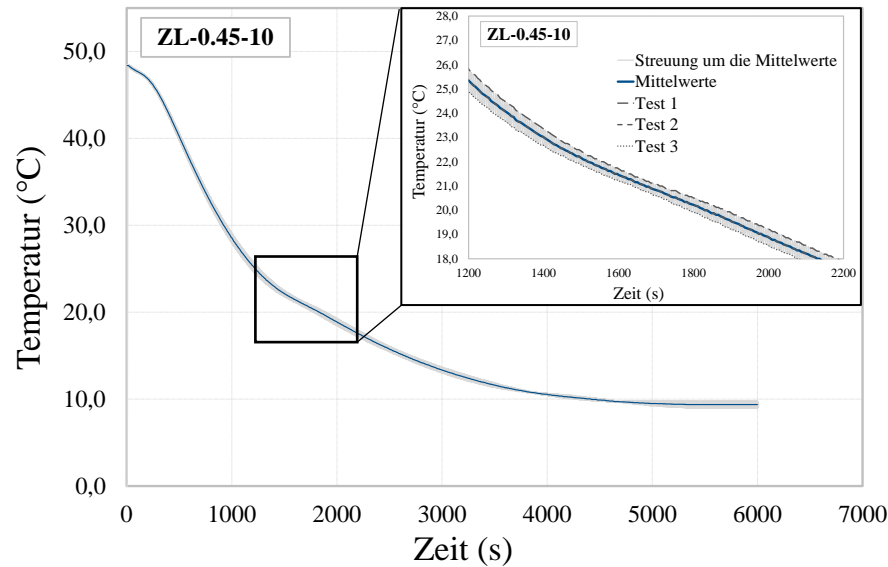


Abbildung 76: Maximale Abweichungen um die Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der PCM-Leime für das Abkühlen.

Um den Einfluss des Wasser-Zement-Werts auf die Temperaturentwicklung innerhalb der Mischungen zu untersuchen, sind in Abbildung 77 die Ergebnisse der Validierungsmessungen in Abhängigkeit des w/z angegeben. Der Einfluss wird in dieser Arbeit nur anhand des Heizprozesses untersucht, da die Klimakammerrandbedingungen während der Abkühlmessungen der zwei Mischungen unterschiedlicher w/z-Werte starken Schwankungen ausgesetzt waren. Die Schwankungen der Klimakammerendtemperatur während des Kühlprozesses lassen keinen direkten Vergleich zwischen den unterschiedlichen w/z-Werten zu. Die Versuche können dennoch zur Validierung der Modelle herangezogen werden, da das Klima der Klimakammern als Randbedingung bei der Simulation angesetzt wurde und nachfolgend in Abschnitten 6.5.2 und 6.5.3 ein Vergleich zwischen Simulation und Experiment stattfindet.

Basierend auf den experimentell gewonnenen Daten kann festgestellt werden, dass die verzögerte Temperatureinwirkung der MPCM beim Phasenwechsel von fest zu flüssig am stärksten ausgeprägt ist, wenn ein niedriger w/z-Wert von 0,30 und ein MPCM-Volumenanteil von 20 Vol.-% angewendet wird.

Die Referenzmischungen (ohne MPCM) zeigen keine thermischen Unterschiede zwischen den betrachteten Kugelprobekörpern mit unterschiedlichen w/z-Werten. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Temperaturleitfähigkeit der getrockneten Zementleime durch den Unterschied in den Mikrostrukturen der zwei betrachteten w/z-Verhältnisse von 0,30 (hoch fest) und 0,45 (normal fest) nicht beeinflusst wird. Der gleiche Trend ergibt sich auch, wenn eine geringe Menge an MPCM von 10 Vol.-% MPCM berücksichtigt wird.

Die Ergebnisse der ZL-0.3-20 und ZL-0.45-20 Systeme mit einem hohen Anteil von 20 Vol.-% MPCM zeigen ein etwas anderes Verhalten. Genauer gesagt zeigt sich, dass die thermische Reaktion abhängig vom tatsächlichen w/z-Wert zu sein scheint, wobei die beste Leistung in Bezug auf die thermische Energiespeicherung den Zementleimsystemen mit dem niedrigen w/z-Wert von 0,30 zugeschrieben werden kann. Die Abweichungen zum Mittelwert sind insgesamt auf einem sehr geringen Niveau.

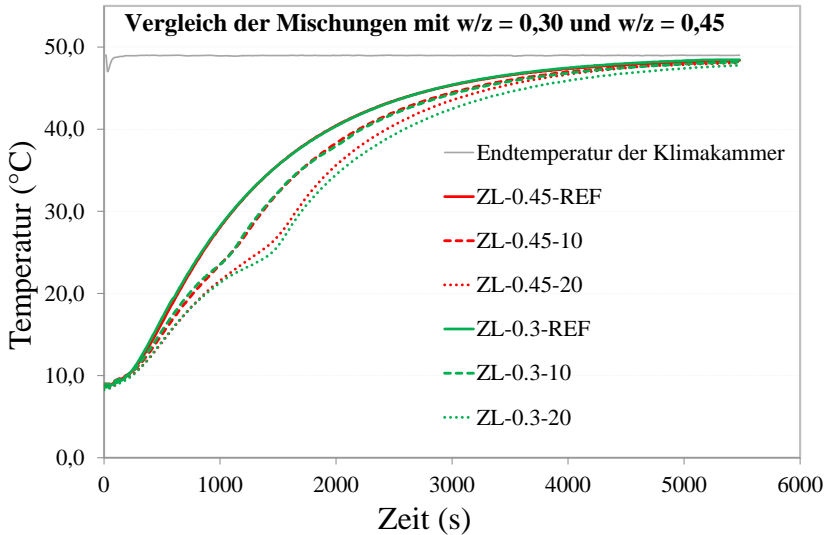


Abbildung 77: Vergleich der Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der PCM-Leime mit  $w/z = 0,30$  und  $w/z = 0,45$  für das Heizen.

Da es bei der Herstellung des Frischleims zu einem deutlich höheren Lufteintrag bei den Mischungen mit einem MPCM-Volumenanteil von 20 Vol.-% kam, sollte anschließend die volumetrische Zusammensetzung der festen Zementleimproben bestimmt werden. Hierzu wurden Untersuchungen zur Porosität der untersuchten PCM-Leime herangezogen. Die Bestimmung der Gesamtporosität und der Porengrößenverteilung mittels Quecksilberdruckporosität innerhalb der Kugelproben zeigt eine deutliche Erhöhung der Gesamtporosität (siehe Abbildung 78) und eine Verschiebung hin zu groben Luftporen bei den Leimen mit einem  $w/z$ -Wert von 0,45 und 20 Vol.-% MPCM (siehe Tabelle 22).

Mit 6,5 Vol.-% Luftporen in den Probekörpern der ZL-0.45-20 Mischungen weicht der tatsächliche Luftgehalt vom Luftgehalt im Mischungsentwurf unter Abschnitt 3.4.1 um 2,0 Prozentpunkte ab. Gleichermäßen weicht der tatsächliche Luftgehalt der Mischung ZL-0.3-20 um -0,8 Prozentpunkte ab. Der leicht erhöhte Volumenanteil an Luft in der Mischung ZL-0.45-20 führt zu einem geringeren tatsächlichen MPCM-Anteil und der leicht reduzierte Luftgehalt in Mischung ZL-0.30-20 zu einem leicht erhöhten tatsächlichen MPCM-Anteil. Die daraus resultierenden Unterschiede der tatsächlichen volumetrischen MPCM-Anteile führen zu geringeren latenten Wärmeeffekten des MPCM bei ZL-0.45-20. Demnach ist die geringere Ausprägung des Sattelpunktes bei ZL-0.45-20 im Vergleich zu ZL-0.3-20 auf die volumetrischen Unterschiede zurückzuführen.



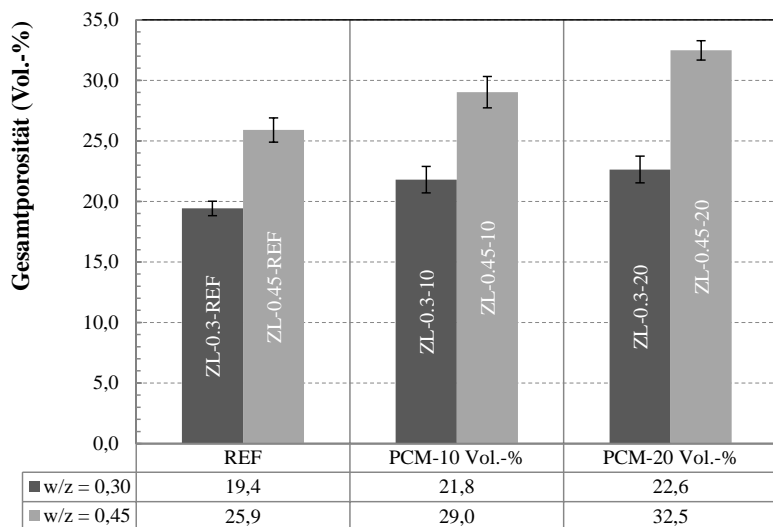


Abbildung 78: Gesamtporosität der PCM-Leime auf Basis der Quecksilberdruckporosimetrie (5 Proben pro Mischung).

Tabelle 22: Mittlere prozentuale Porengrößenverteilung der PCM-Leime (5 Proben pro Mischung).

Name der Mischung	Anteil Gelporen 1 nm bis 10 nm (Vol.-%)	Anteil Kapillarporen 10 nm bis 10 µm (Vol.-%)	Anteil Luftporen > 10 µm (Vol.-%)	Anteil Luftporen am Probekörpervolumen (Vol.-%)
ZL-0.3-REF	15,1	74,2	10,7	2,1
ZL-0.3-10	14,1	71,4	14,5	3,2
ZL-0.3-20	12,8	70,7	16,5	3,7
ZL-0.45-REF	7,3	82,9	9,8	2,5
ZL-0.45-10	6,5	79,4	14,1	4,1
ZL-0.45-20	5,4	74,4	19,9	6,5

#### 6.4.2 Ergebnisse der Validierungsversuche der PCM-RZB-Mörtel

Dieser Abschnitt beschreibt die Ergebnisse der DKK Messungen der PCM-RZB-Mörtel, vgl. [120]. Abbildung 79 bis Abbildung 82 zeigen die zeitliche Entwicklung der Temperatur in der Mitte der betrachteten Kugelprobekörper als Mittelwerte aus drei unabhängigen Kugeln. Analog zu den PCM-Leim Systemen werden zur Validierung für jeden RZB-Typ (SZB und PZB) zwei verschiedene PCM-RZB-Mörtelsysteme mit 65 % und 80 % PCM innerhalb des kapillaren RZB-Porenraums sowie eines Referenzsystems herangezogen. Hierbei beschränkt sich die Messung nur auf die Systeme mit einem Zement/RZB-Verhältnis von  $Z/RZB = 60/40$ . Wenn das Kern-Thermoelement eine Temperatur zwischen 21- 26 °C erreicht, erfolgt der Phasenwechsel des integrierten PCM.

Aus der Analyse der experimentellen Daten geht hervor, dass die verzögerte Temperaturentwicklung der PCM-RZB-Systeme für alle Mischungen M-SZB-65, M-SZB-80, M-PZB-65 und M-PZB-80 gleichermaßen auftritt, wenn die Kugelprobekörper einer Temperaturänderung von  $\theta_{\text{mit}}$  auf  $\theta_{\text{end}}$  unterzogen werden. Entsprechend verschieben sich die Temperatur-Zeit-Kurven sowohl für den Heiz- als auch für den Abkühlprozess nach rechts. Dabei befinden sich die Kugelprobekörper mit PCM beim Aufheizen länger auf einem niedrigeren Temperaturniveau, wobei sie beim Abkühlen länger auf einem höheren Temperaturniveau verbleiben. Unter Betrachtung der unterschiedlichen PCM Gehalte (65% und 80% des Kapillarporenraums der RZB) ist zu erkennen, dass – wie zu erwarten – mit höheren PCM Gehalten eine größere Zeitverzögerung während des Aufheizens und Abkühlens auftritt.

Zwischen den betrachteten RZBs und den jeweils untersuchten PCM-Gehalten sind untereinander keine thermischen Unterschiede aufgetreten. Beim Vergleich der M-SZB-65 mit M-SZB-80 oder der M-PZB-65 mit M-PZB-80 zeigen die Ergebnisse den gleichen Trend. Darüber hinaus zeigen die Abbildung 79 bis Abbildung 82 implizit den Unterschied in der thermischen Speicherkapazität, in welchem die M-SZB-Systeme eine bessere Leistung als die M-PZB-Systeme aufweisen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass M-SZB Mörtel eine größere Menge an offener Porosität aufweisen und bei den untersuchten Füllgraden potenziell eine größere Menge an PCM in diesem offenen Porenraum enthalten ist, vgl. Abschnitt 3.3.

Darüber hinaus ist die Wärmeleitfähigkeit von Mörteln auf der Basis von SZB ebenfalls größer, was eine schnellere und effektivere Speicherung der Wärmeenergie mit latenten Effekten ermöglicht. Aus diesem Grund ist der typische Sattelpunkt, der sich während der Temperaturänderung im Temperaturbereich des Phasenwechsels entwickelt, bei den M-SZB Mörteln ausgeprägter als bei den M-PZB Mörteln.

Schließlich ist zu bemerken, dass die Endtemperatur  $\theta_{\text{end}}$  in der Kühlkammer bei der Messung der einzelnen Mischungen starken Schwankungen ausgesetzt war. Entsprechend sind die jeweiligen Endtemperaturen  $\theta_{\text{end}}$  für jede Messung einzeln in Abbildung 81 und Abbildung 82 angegeben. Die während der DKK-Versuche aufgetretenen Temperaturschwankungen beeinträchtigen die Validierung nicht, da die grundsätzlich zu validierende Modellvorstellung nicht von der vorherrschenden Randbedingung beeinflusst wird.

Die gemessene Streuung ist für alle Mischungen kleiner als die Messgenauigkeit von  $|0,5 \text{ K}|$  der verwendeten Temperatursensoren. Um dies zu demonstrieren, sind in Abbildung 83 und

Abbildung 84 drei einzelne Prüfergebnisse der M-SZB-80 für das Aufheizen und M-SZB-65 für das Abkühlen aufgetragen, wobei auch der Mittelwert und die Streuung der Ergebnisse angegeben sind. Im Detail ist zu erkennen, dass bei den Vergleichstests mit einer maximalen Abweichung von  $|0,45 \text{ K}|$  für das Aufheizen bei Mischung M-SZB-80 und  $|0,48 \text{ K}|$  für das Abkühlen bei Mischung M-SZB-65 über das gesamte Temperaturintervall Abweichungen mit weniger als  $|0,5 \text{ K}|$  Unterschied gemessen wurden. Dies weist auf die Präzision der produzierten Kugelprobekörper, die hohe Reproduzierbarkeit der Probekörper sowie die Robustheit der Prüfmethode des DKK Tests allgemein hin.

Demzufolge weisen die DKK-Testergebnisse der PCM-RZB-Mörtel im Trend die gleiche Genauigkeit in Bezug auf die Mittelwerte der Messungen auf wie die untersuchten PCM-Leim Systeme.

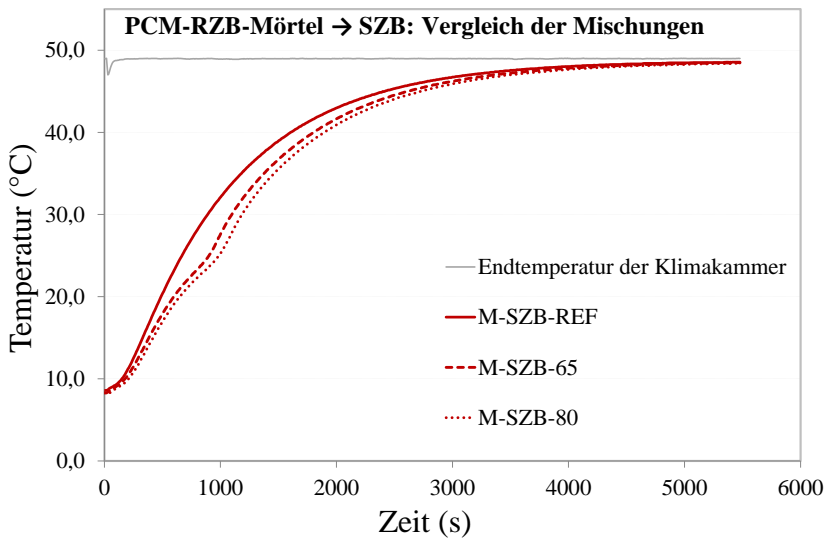


Abbildung 79: Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der SZB Mischungen für das Heizen, vgl. [120].

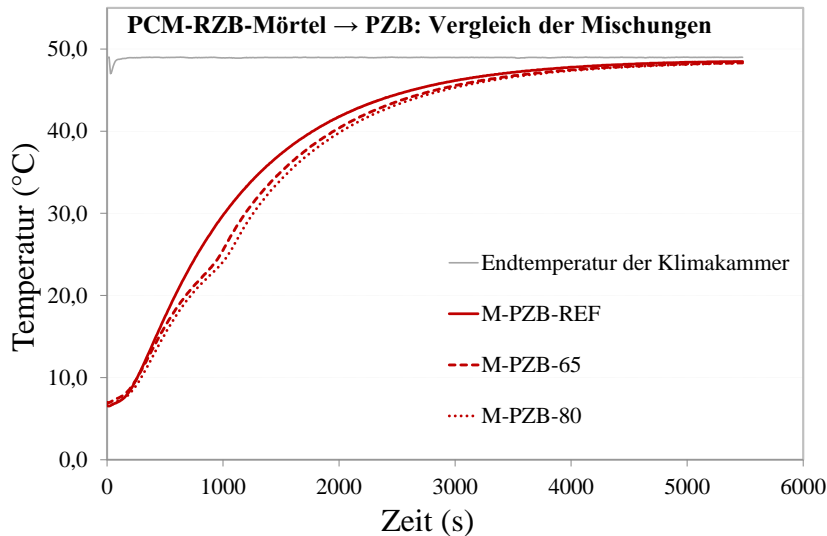


Abbildung 80: Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der PZB Mischungen für das Heizen, vgl. [120].

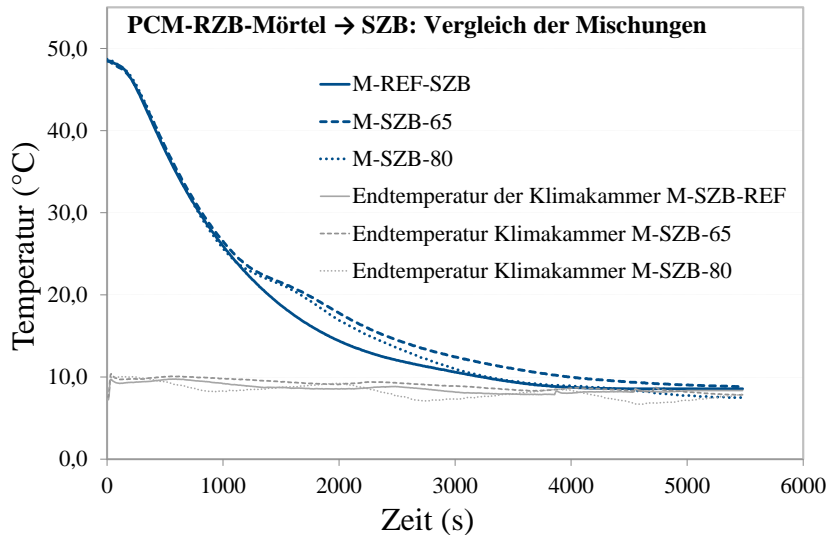


Abbildung 81: Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der SZB Mischungen für das Abkühlen, vgl. [120].

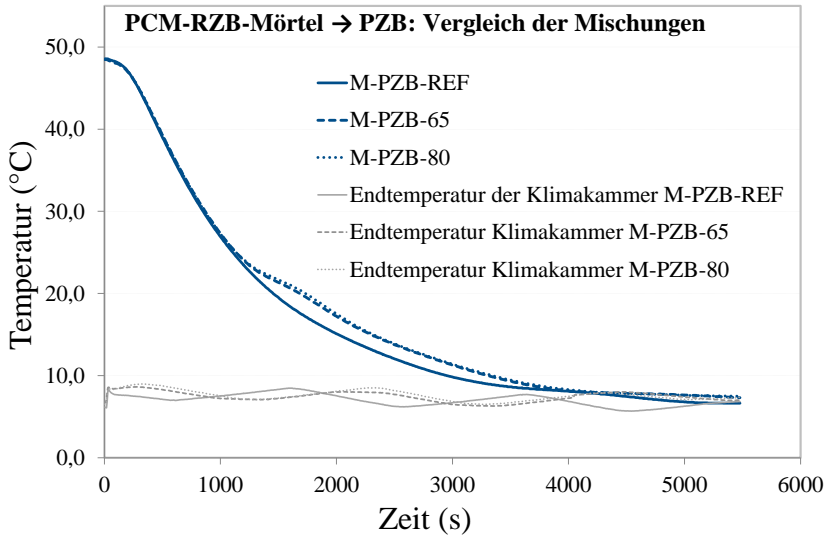


Abbildung 82: Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der PZB Mischungen für das Abkühlen, vgl. [120].

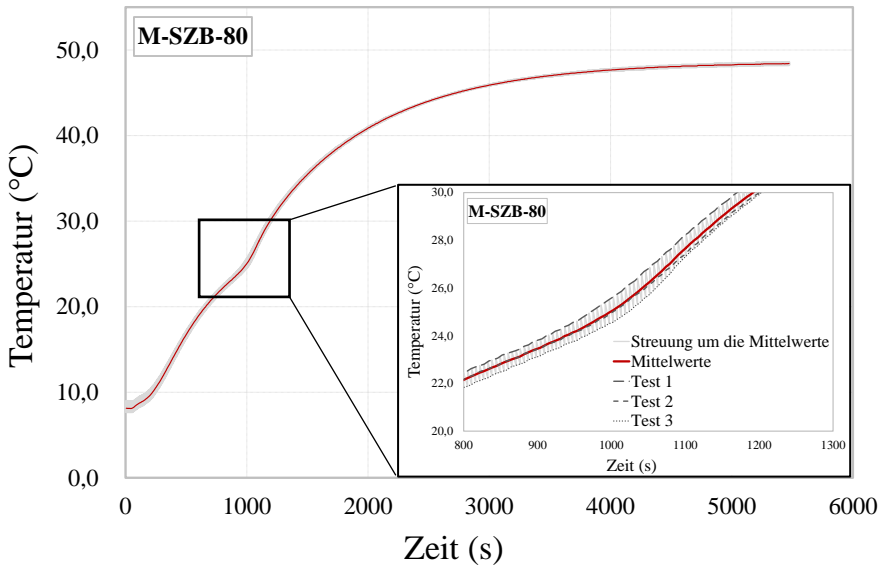


Abbildung 83: Maximale Abweichungen um die Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der PCM-RZB-Mörtel für das Heizen.

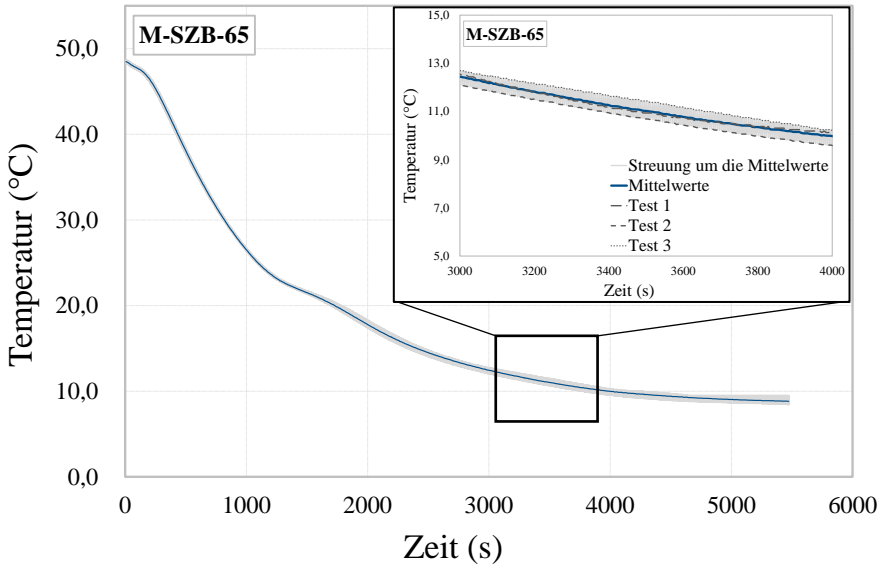


Abbildung 84: Maximale Abweichungen um die Mittelwerte (3 Kugelprobekörper) der DKK Validierungsversuche der PCM-RZB-Mörtel für das Kühlen.

#### 6.4.3 Kabeleffekt und resultierendes repräsentatives Volumenelement (RVE)

Ein Kugelprobekörper der DKK-Methode zur Validierung des Wärmeübertragungsmodells aus Abschnitt 5 enthält jeweils einen Temperatursensor (Dallas DS18B20 Programmable Resolution 1-Wire Digital Thermometer) in Probekörpermitte. Dieser Sensor ist mit drei isolierten Kupferkabeln (weiß: Daten, rot: Pluspol, schwarz: Minuspol) verlötet. Das Kabelbündel durchdringt den Kugelprobekörper und bildet bei der Messung der Temperatur-Zeit-Kurven eine thermische Störung innerhalb des Prüfkörpers, die sich wie eine materialbedingte Wärmebrücke auswirkt. Entsprechend entsteht bei einer dreidimensionalen Betrachtung der Problematik im Einbindebereich des Kabelbündels eine erhöhte Wärmestromdichte und folglich eine Störung im Temperaturverlauf. Diese thermische Störung führt in Sensornähe lokal zu beschleunigtem Aufheizen und Abkühlen während einer Temperaturänderung (siehe Abbildung 85). Folglich werden die Messergebnisse durch diesen „Kabeleffekt“ beeinflusst und die Temperaturentwicklung über die Zeit leicht beschleunigt. Der Einfluss des Sensors in Kugelmitte wird vernachlässigt.

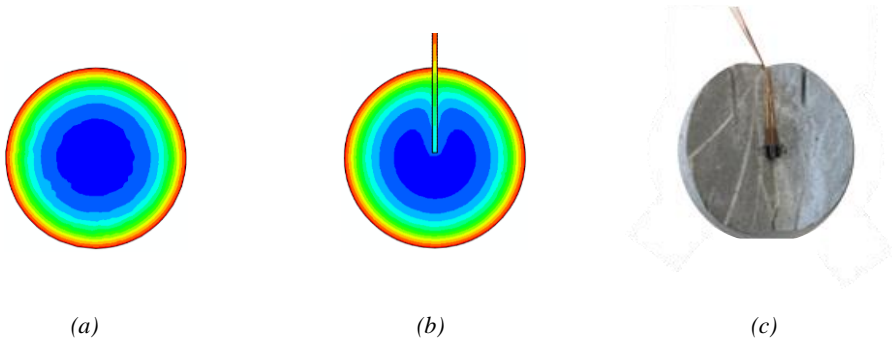


Abbildung 85: Allgemeine 2D-Schnittdarstellung der Temperaturverteilung innerhalb eines Kugelkörpers (a), die Auswirkung des Kabeleffekts auf die Temperaturverteilung (b) und Schnittdarstellung eines realen Kugelprobekörpers (c).

Der Kabeleffekt wird durch unterschiedliche Größen, wie dem Verhältnis zwischen Kugelradius  $R$  und Kabelradius  $R_K$  sowie dem Verhältnis zwischen der Temperaturleitfähigkeit des Kabelbündels  $a_K$  und des Prüfkörpermaterials  $a_M$ , beeinflusst. Auf Grundlage dieser Einflüsse wird das verwendete Kugelvolumen als repräsentatives Volumenelement (RVE) zur Durchführung der DKK-Methode mittels einer dreidimensionalen FE-Studie numerisch nachgewiesen und anschließend der Kabeleffekt für die maßgebenden Mischungen dargestellt, um eine quantifizierte Aussage über die Messgenauigkeit zu erlangen.

Nach allgemeinem Wissensstand verstärken sich Störungen aufgrund materialbedingter Wärmebrückeneffekte, je größer die wärmeübertragende Fläche eines in ein anderes Material einbindenden Materials ist und je größer deren Unterschied in der effektiven Temperaturleitfähigkeit  $a$  ist, vgl. [10]. Die größten Kabeleffekte sind demzufolge bei den Mischungen mit den geringsten Temperaturleitfähigkeiten zu erwarten.

Entsprechend wird der Effekt nur für die vier Baustoffmischungen mit der geringsten Temperaturleitzahl als maßgebenden Mischungen (M-SZB-REF, M-SZB-65, M-PZB-80 und ZL-0.45-20) untersucht und das RVE an der Baustoffmischung ZL-0.45-20 mit der niedrigsten Temperaturleitfähigkeit nachgewiesen. In Tabelle 23 und Abbildung 86 sind die minimalen Temperaturleitzahlen sowie die Verhältnisse zwischen der Temperaturleitfähigkeit des Kabelbündels  $a_K$  und der Temperaturleitfähigkeit der maßgebenden Mischungen  $a_M$  dargestellt.

Tabelle 23: Minimale Temperaturleitzahlen  $a$  der maßgebenden Mischungen und das zugehörige Verhältnis  $a_K/a_M$ .

Material	Kabel	M-SZB-REF	M-SZB-65	M-PZB-80	ZL-0.45-20
$a$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$4,56 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-7}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$6,84 \cdot 10^{-8}$
$a_K/a_M$	-	276,32	823,53	984,38	1842,11

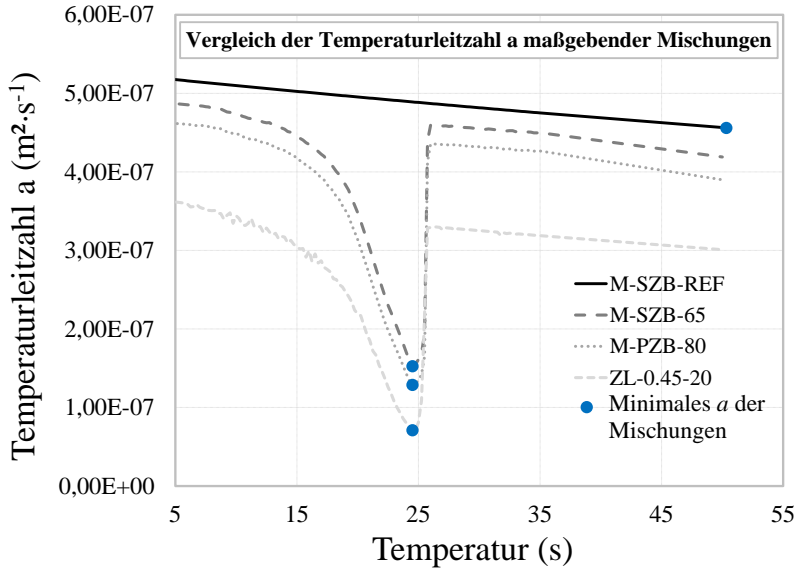


Abbildung 86: Vergleich der Temperaturleitzahlen maßgebender Mischungen.

Zur Simulation des Kabeleffekts wird die instationäre Wärmeleitgleichung mit Kugelgeometrie Gleichung Gl. (45) aus Abschnitt 5.1 in FE-Formulierung gelöst. Entsprechend ergeben sich ein Term zur Beschreibung der Wärmekapazität  $K$ , Terme zur Beschreibung der Wärmeleitung  $W$  entsprechend der Kugelkoordinaten und ein Term zur Beschreibung der Randbedingung  $B$  als zeitabhängige Größen nach Gleichung Gl. (73).

$$K \cdot \dot{\hat{\theta}}(t) + W \cdot \hat{\theta}(t) = B(t) \quad (73)$$

Für den Nachweis des verwendeten Kugelvolumens mit einem verwendeten Kugelradius von  $R = 3,5$  cm als RVE, werden vier verschiedene Kugelradien an der repräsentativen Mischung ZL-0.45-20 mit dem größten  $\alpha_K/\alpha_M$ -Verhältnis untersucht. Für jeden Radius erfolgte jeweils eine Simulation mit und ohne eingebettetem Kabelbündel. Über den anschließenden Vergleich der Temperatur-Zeit-Verläufe der Kugelmodelle mit und ohne Kabelbündel können die thermische Störung und implizit der Einfluss auf die Messergebnisse numerisch evaluiert werden. Das RVE gilt als erreicht, wenn die Temperaturabweichung zwischen Kugelkörper mit und ohne Kabel  $[0,5K]$  beträgt. Die Abweichung von  $[0,5K]$  entspricht der Messgenauigkeit des Temperatursensors in Probekörpermitte. Die Simulation wurde nur für den Heizprozess durchgeführt. Die Ergebnisse sind direkt auf den Kühlprozess übertragbar.

Das Kabelbündel wurde bei der Modellierung als ein einheitliches Kupferkabel mit einem mittleren Radius von  $R_K = 0,8$  mm betrachtet. Die Isolationsschicht um das Kabel betrug



0,2 mm. Das Kupferkabel und die Isolierschicht wurden getrennt voneinander modelliert und mit Interfacelementen verknüpft. Für das gesamte Kabel mit Isolierschicht ergab sich demnach ein Radius von  $R = 1,0$  mm. Analog wurde der Kugelkörper einzeln modelliert und anschließend mit dem Kabelement verknüpft. Das Kabel bindet dabei bis zu einer Tiefe von 2 mm oberhalb der Kugelmodellmitte ein. Der Sensorbereich, der sich direkt unterhalb des Kabels befindet, wurde für diese Betrachtung explizit berücksichtigt, da an der virtuellen Position des Sensors im Kugelmodell die Temperaturen über die Zeit erfasst wurden. Hierzu wurde ein separater Bereich quaderförmig implementiert und entsprechend als Quadermesh diskretisiert.

In Abbildung 87 (a) sind die untersuchten Radien  $R = 2,5$  cm,  $R = 3,5$  cm,  $R = 5$  cm und  $R = 7,5$  cm dargestellt. Abbildung 87 (b) zeigt die Geometrie der virtuellen Kugelkörper mit und ohne Kabel sowie das Elementnetz. Das Elementnetz (Mesh) zur Modellierung der dreidimensionalen Körper wurde tetraederförmig gewählt, da mit dieser Elementform Kugelgeometrien detailliert abgebildet werden können. Auf Basis dieses Meshs ergaben sich 15.000 Knoten für das Kugelmodell ohne Kabel und 20.000 Knoten für jenes mit Kabel.

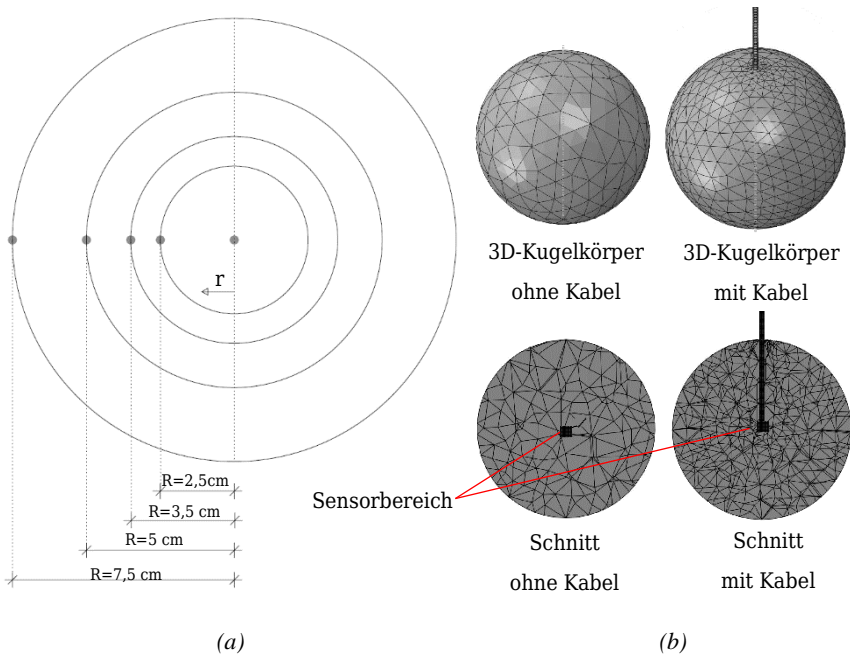


Abbildung 87: Untersuchte Kugelradien  $R$  (a) und FE-Kugelmodell zur Bestimmung des repräsentativen Volumenelements RVE (b).

Zur Simulation wurden die homogenisierten thermischen Materialparameter der maßgebenden Mischungen nach Abschnitt 4 dieser Arbeit verwendet. Als Initialbedingung wurde die Initialtemperatur  $\theta_{mit}$  jedes Kugelprobekörpers der betrachtenden Mischungen angesetzt, die bei der jeweiligen Validierungsmessung vorlag.

Als Randbedingung wurde eine Dirichlet Bedingung als mittlere Endtemperatur der Klimakammer während der Validierungsversuche mit  $\theta_{End} = 48,5\text{ °C}$  angewendet. Durch die Dirichlet Bedingung wurden unbekannte Wärmeübergangsbedingungen von Luft auf Feststoff eliminiert. Mit der direkten Endtemperatur können demnach nur materialbedingte Effekte des eingebundenen Kabelbündels auf die Temperatur-Zeit-Entwicklung untersucht werden. Die numerischen Eingabeparameter für die Simulation sowie die Initial- und Randbedingungen sind in Tabelle 24 aufgezeigt.

Tabelle 24: Numerische Eingabeparameter zur 3D-Simulation des Kabeleffekts.

Numerische Parameter	M-SZB-REF	M-SZB-65	M-PZB-80	ZL-0.45-20	Kupferkabel	Isolierung
$\rho \cdot C_{eff}$ (J m <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> ) · 10 <sup>6</sup>	(Abb. 42)	(Abb. 42)	(Abb. 43)	(Abb. 35)	3,19	1,17
$\lambda$ (W/m K)	0,846	0,768	0,725	0,485	401	0,15
Dirichlet Randbedingung $\theta_{End}$ (°C)	48,5					
Initialbedingung $\theta_{mit}$ (°C)	8,58	8,25	6,75	8,5	Wie Kugel	Wie Kugel

Die Ergebnisse der Simulation zum Nachweis des verwendeten Kugelvolumens mit einem verwendeten Kugelradius von  $R = 3,5\text{ cm}$  als RVE sind in Abbildung 89 dargestellt. Die Grafik zeigt die simulativ ermittelte Temperaturabweichung zwischen Kugelkörper mit und ohne Kabel in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Kugelradius  $R$  und Kabelradius  $R_K$  aufgetragen über die Zeit.

Die simulierten Temperaturwerte wurden bei allen Kugelmodellen acht Elementknoten (Integrationspunkten) eines Hexaeder-8 Elements entnommen. Dieses Element befand sich im Sensorbereich in Kugelmitte (virtueller Bereich des Temperatursensors). Dabei wurden die Werte mit der höchsten Abweichung zwischen Kugelkörper mit und ohne Kabel an Knoten 8

(siehe Abbildung 88) für den Nachweis des RVE herangezogen. Das FE-Mesh wurde für jedes Modell so generiert, dass sich diese Elementpunkte immer an gleicher Position befanden und nachfolgend ein Vergleich der Simulationsergebnisse der Kugelkörper untereinander möglich wird.

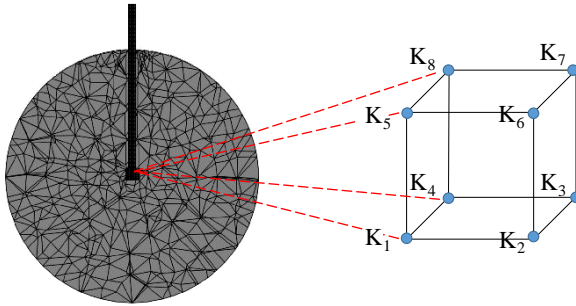


Abbildung 88: Schematische Darstellung eines Hexaeder-8 Element des FE-Meshs im modellierten Sensorbereich eines virtuellen Kugelprobekörpers.

Den Resultaten ist zu entnehmen, dass die Abweichung mit zunehmendem Kugelradius von  $R = 2,5$  cm bis  $R = 7,5$  cm sowie allgemein mit zunehmendem  $R/R_K$ -Verhältnis abnimmt. Die größte Abweichung ergibt sich erwartungsgemäß bei einem Kugelradius von  $R = 2,5$  cm und die kleinste Abweichung bei  $R = 7,5$  cm.

Ferner ist zu erkennen, dass ab einem Kugelradius von  $R = 3,5$  cm und einem  $R/R_K$ -Verhältnis ab 35 die Abweichung kleiner als die Grenzabweichung von  $|0,5K|$  ist. Demnach ergibt sich eine geringere Abweichung als die Messgenauigkeit von  $|0,5K|$  der verwendeten Temperatursensoren während der DKK-Versuche. Entsprechend kann der für die Probekörper der Validierungsversuche verwendete Radius von  $R = 3,5$  cm und dem sich daraus ergebenden Probekörpervolumen als repräsentativ (RVE) nachgewiesen werden. Die thermischen Störungen des Kabeleffektes können bei den Validierungsversuchen als marginal betrachtet und demgemäß vernachlässigt werden.

Im Anhang A4 ist zusätzlich eine Visualisierung der Temperaturverteilung als zweidimensionale-Schnittfläche des simulierten Kugelkörpers in Kugelmitte dargestellt. Die Grafik zeigt qualitativ die simulativ ermittelte thermische Störung des einbindenden Kabels im Vergleich zu einer Kugel ohne Kabel des RVE der Mischung ZL-0.45-20.

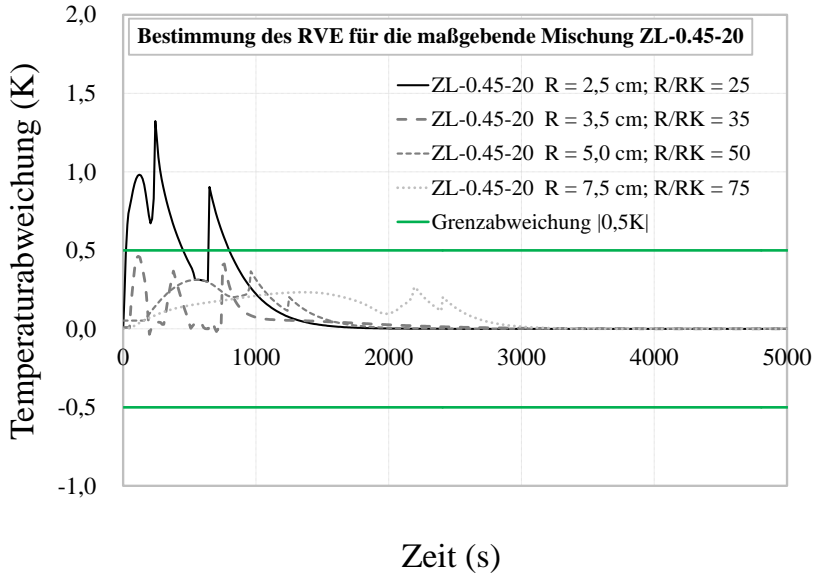


Abbildung 89: Temperaturabweichungen zwischen Kugelmodell mit und ohne Kabel in Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Kabel und Kugeldurchmesser.

Nach der Ermittlung des RVE wird auf Basis dessen Geometrie der Kabeleffekt zusätzlich an den maßgebenden Mischungen mit den geringsten Temperaturleitfähigkeiten  $a$  und größten  $a_K/a_M$ -Verhältnissen untersucht, um den abnehmenden Trend des Kabeleffektes bei höheren Temperaturleitfähigkeiten  $a$  und kleineren  $a_K/a_M$ -Verhältnissen zu bestätigen.

In Abbildung 90 sind die Ergebnisse des Kabeleffektes am Beispiel der maßgebenden vier Mischungen visualisiert. Dargestellt sind die Temperatur-Zeit-Kurven der Kugelmodelle mit und ohne einbindendem Kabel in Kugelmittle. Auf der Sekundärordinate können zusätzlich die Temperaturabweichungen aufgrund des Kabeleffektes abgelesen werden. Der Kabeleffekt wirkt sich wie erwartet bei der Mischung ZL-0.45-20 mit dem größten  $a_K/a_M$ -Verhältnis am stärksten aus, wobei die Grenzwertabweichung von  $|0,5K|$  eingehalten wird. Mit abnehmendem  $a_K/a_M$ -Verhältnis nimmt der Kabeleffekt ab. Dies zeigt sich über die abnehmenden Peaks der Kurven der Temperaturabweichungen. Das Kugelmodell auf Basis der Mischung M-SZB-REF mit dem kleinsten  $a_K/a_M$ -Verhältnis von 276,32 weist entsprechend den geringsten Kabeleffekt auf. Die Ergebnisse bestätigen eindeutig das Phänomen, dass thermische Störungen aufgrund materialbedingter Wärmebrückeneffekte, die sich in dieser Betrachtungsweise als Kabeleffekt äußern, mit abnehmendem  $a_K/a_M$ -Verhältnis kontinuierlich verringern. Demzufolge ist zu erwarten, dass der Kabeleffekt für alle weiteren Mischungen mit kleineren  $a_K/a_M$ -Verhältnissen auf einem geringeren Niveau und nicht weiter zu betrachten ist.

In Folge dessen kann der Kabeleffekt mit einer maximalen Abweichung kleiner der Messgenauigkeit von  $|0,5K|$  der eingebauten digitalen Temperatursensoren grundsätzlich bei der Validierung der Simulationsmodelle aus Abschnitt 5 vernachlässigt werden.

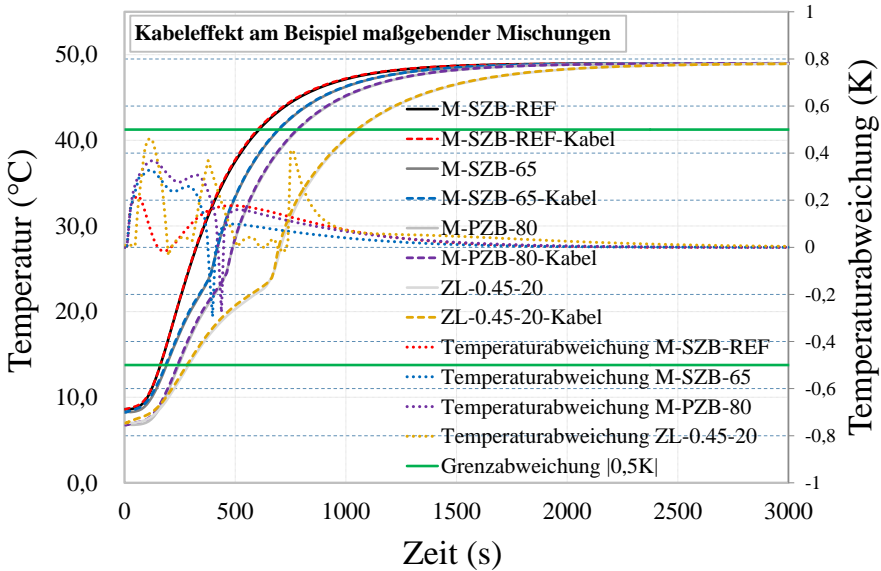


Abbildung 90: Auswirkung des Kabeffekts am Beispiel der maßgebenden Mischungen.

## 6.5 Numerische Simulation auf Basis der Validierungsversuche (DKK)

### 6.5.1 Modellierung auf Basis der Validierungsversuche

Zur Simulation der Temperatur-Zeit-Verläufe auf Basis der Validierungsversuche mussten die thermischen Eingangsparameter der untersuchten Kompositmaterialien PCM-Leim und PCM-RZB-Mörtel angepasst werden, vgl. [120]. Die Mischungsverhältnisse zwischen mikroverkapseltem MPCM und Zementleim (Zementstein) für die PCM-Leim Mischungen wurden nicht modifiziert und entsprachen jenen aus Abschnitt 3.4.1. Der unter Abschnitt 6.4.3 ermittelte Kabeffekt blieb bei den Simulationen unberücksichtigt, da das RVE bei den Validierungsversuchen eingehalten wurde und eine signifikante Verfälschung der Ergebnisse auszuschließen war.

Aufgrund geometrischer Zusammenhänge entsprechen die Volumenverhältnisse Zementleim (Zementstein) zu PCM-RZBs (Z/RZB = 60/40) aus Abschnitt 3.4.2 für die Modellvalidierungsversuche mit DKK-Probekörpern nicht den tatsächlichen Volumenverhältnissen. Die Kugelform führte bei der Probekörperherstellung zu geringeren Packungsdichten der PCM-RZBs innerhalb der DKK-Kugeln. Das genaue Volumenanteilsverhältnis zwischen PCM-RZBs und Zementleim der untersuchten Mischungen wurde durch 3D- $\mu$ XCT-Scans der DKK-Kugelprobekörper bestimmt.

Aus jedem 3D-Körper der gescannten Proben wurden neun 2D-Scheiben extrahiert und die mittleren Volumenanteile von PCM-RZBs und Zementleim durch Bildanalysen bestimmt. Ein durchschnittliches Flächenverhältnis wurde für jede Scheibe durch Anwendung einer Neufärbung der Oberfläche durch weiße und schwarze Bilder ermittelt (Abbildung 91 (a)). Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Abbildung 6 dargestellt. Zu sehen sind die bestimmten Volumenfraktionen von Zementleim (Zementstein) und PCM-RZB in den beiden PCM-RZB-Mörteln SZB und PZB.

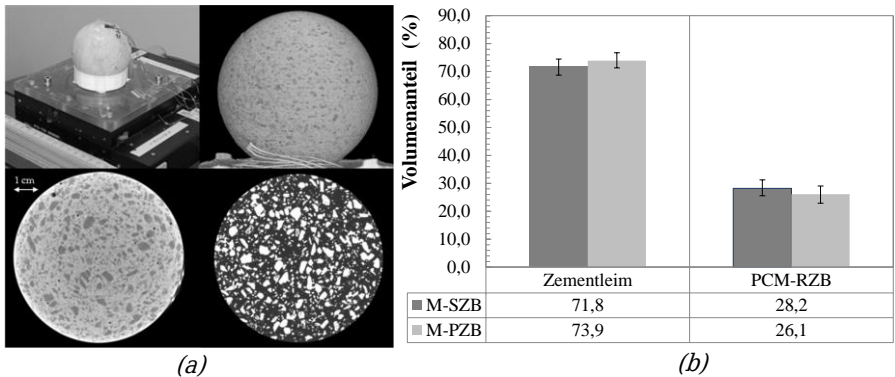


Abbildung 91: 3D-µXCT-Scan-Setup der kugelförmigen Proben (a) und Volumenanteile von Zementleim und PCM-RZBs bestimmt durch Bildanalyse (b), vgl. [120].

Die für die Validierung angepasste effektive Wärmespeicherfähigkeit der Kompositsysteme,  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$ , kann somit unter Verwendung der Gleichungen Gl. (41) und Gl. (42) modelliert werden, indem die neu bestimmten Volumenanteile zwischen Zementstein (einschließlich Luftporen) und PCM-RZB (siehe Abbildung 91 (b)) sowie die Wärmespeicherfähigkeiten  $\rho_i \cdot C_i$  jeder Komponente berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 4.1). Die Eingangsparameter der Wärmeleitfähigkeiten entstammen den Versuchsergebnissen zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Baustoffsysteme unter Abschnitt 3.6.

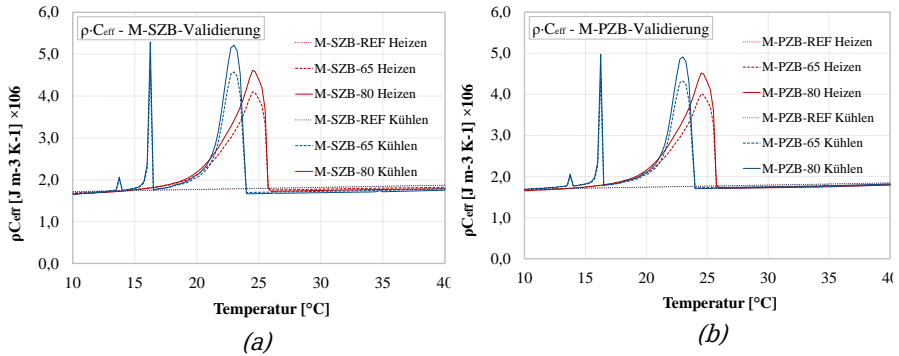


Abbildung 92: Angepasstes  $\rho \cdot C_{\text{eff}}$ -Modell für das Heizen und Abkühlen der PCM-RZB-Mörtel M-SZB (a) und M-PZB (b), vgl. [120].

Zur Abbildung des äußeren, überwiegend konvektiv gesteuerten Wärmeübergangs an der Kugelkörperoberfläche von Gas (Luft) zu Feststoff (Kugelkörper) als Nebenbedingung der Randbedingung innerhalb der Klimakammern, erfolgt die Bestimmung eines vorherrschenden Wärmeübergangskoeffizienten ( $h$ ). Die Bestimmung des  $h$ -Wertes erfolgt für jedes Baustoffsystem getrennt. Hierzu wurde jeweils eine Kalibrierungssimulation auf Basis der DKK-Kugelkörper der REF-Mischungen (ohne PCM) durchgeführt. Der jeweilige  $h$ -Wert jeder REF-Mischung wurde in der Simulation beginnend mit einem  $h$ -Wert von  $h = 100 \text{ W/m}^2\text{K}$  iterativ geändert, bis die Abweichungen  $\Delta\theta$  der Temperatur-Zeit-Verläufe zwischen experimentellen Ergebnissen der DKK-Prüfungen und der Simulationen eine festgelegte Grenzabweichung von maximal ( $\Delta\theta < |0,1 \text{ K}|$ ) erreichten. Der kalibrierte  $h$ -Wert der REF-Mischungen wurde anschließend auf alle weiteren Kugelkörper der Mischungen mit PCM übertragen, um eine einheitliche Wärmeübergangssituation innerhalb der Klimakammern simulativ abzubilden. Die Ergebnisse der iterativen Kalibrierungssimulation sowie die kalibrierten  $h$ -Werte sind Abbildung 93 (a) bis (d) sowie Tabelle 25 und Tabelle 26 zu entnehmen.

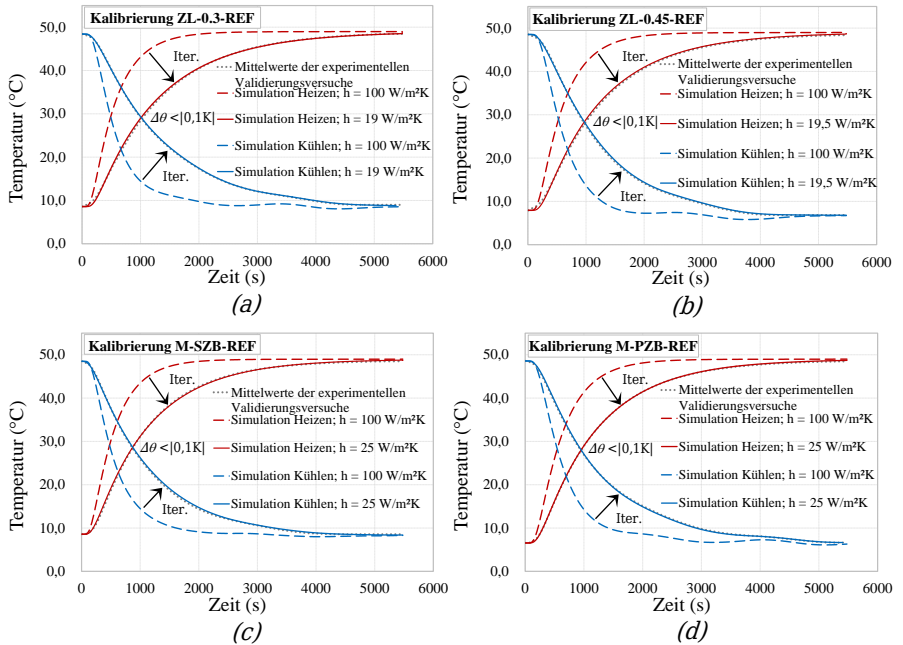


Abbildung 93: Iterative Kalibrierungssimulation der REF-Mischungen: Kalibrierung der Mischung ZL-0.3-REF (a), Kalibrierung der Mischung ZL-0.45-REF (b), Kalibrierung der Mischung M-SZB-REF (c), Kalibrierung der Mischung M-PZB-REF (d).

Mit dem beschriebenen ACCM-Modell wurden Temperaturentwicklungen simuliert und mit den in Abschnitt 6.4 aufgezeigten Versuchsdaten der DKK-Validierungsversuche verglichen. Die Ergebnisse des Vergleichs zwischen den Validierungsversuchen und Simulationen sind in Abschnitt 6.5.2 und 6.5.3 dargestellt. Alle in den vorgenannten Simulationen verwendeten Eingangsparameter sind in Tabelle 25 und Tabelle 26 zusammengefasst.



Tabelle 25: Numerische Input-Parameter zur 1D-Simulation auf Basis der Validierungsversuche der PCM-Leime.

Numerische Parameter	ZL-0.3- REF	ZL-0.3- 10	ZL-0.3- 20	ZL-0.45- 10	ZL-0.45- 20	ZL- 0.45- 30
$\rho \cdot C_{eff}$ (J cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	Abbildung 34 (Aufheizen) und Abbildung 36 (Abkühlen)			Abbildung 35 (Aufheizen) und Abbildung 37 (Abkühlen)		
$\lambda$ (W/m K) (Abbildung 49)	0,732	0,659	0,588	0,588	0,536	0,485
$h$ (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ) <i>kalibriert</i>	19,0			19,5		

Tabelle 26: Numerische Input-Parameter zur 1D-Simulation auf Basis der Validierungsversuche der PCM-RZB-Mörtel.

Numerische Parameter	M-SZB- REF	M-SZB- 65	M-SZB- 80	M-REF- PZB	M-PZB- 65	M-PZB- 80
	<b>Z/RZB = 60/40</b>					
$\rho \cdot C_{eff}$ (J cm <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	Abbildung 92 (a)			Abbildung 92 (b)		
$\lambda$ (W/m K) (Abbildung 51)	0,846	0,768	0,768	0,712	0,696	0,725
$h$ (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ) <i>kalibriert</i>	25			25		

### 6.5.2 *Simulationsergebnisse und Vergleich mit den Validierungsversuchen der PCM-Leime*

Die numerischen Simulationen, die auf den oben genannten Eingangsparametern basieren, werden nachstehend mit den experimentellen Daten der Validierungsversuche von Abschnitt 6.4 verglichen. Abbildung 94 bis Abbildung 99 zeigen die simulativen und experimentellen Temperaturentwicklungen für die PCM-Leim Systeme. Die experimentelle Streuung der Ergebnisdaten für jedes Gemisch ist ebenfalls dargestellt.

Es ist zu beobachten, dass das verwendete Modell in der Lage ist, die experimentellen Temperaturentwicklungen sehr genau zu simulieren. Insbesondere die Simulationen der dargestellten Referenzmischungen ZL-0.3-REF, ZL-0.45-REF zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (siehe Abbildung 94 und Abbildung 97). Die mittlere Abweichung zwischen den experimentellen und simulativen Ergebnissen ist kleiner als  $0,2\text{ K}$ . Des Weiteren zeigen die Simulationen der Mischungen mit PCM ebenfalls eine gute Übereinstimmung zwischen den simulativen und experimentellen Temperatur-Zeit-Kurven.

Im Gegensatz zu den Referenzmischungen ohne PCM ist ein leicht überschätzter latenter Effekt zu beobachten, der zu einer leicht verstärkten Ausprägung eines Sattelpunkts im Temperaturbereich des Phasenwechsels innerhalb der Temperaturentwicklung führt. Der Effekt kann bei den Abkühlprozessen und insbesondere bei den Mischungen mit einem erhöhten PCM-Gehalt verschärft beobachtet werden.

Diese Effekte können unterschiedliche Ursachen haben. Zunächst kann die Ursache in der leicht abweichenden tatsächlichen volumetrischen Zusammensetzung der Mischungen im Vergleich zur rechnerischen Entwurfsituation liegen. In Abbildung 78 und Tabelle 22 unter Abschnitt 6.4.1 sind die Abweichungen des tatsächlichen Luftgehalts innerhalb der Probekörper bereits näher erläutert worden. Die Abweichung des tatsächlichen volumetrischen Luftporengehalts ist bei den Mischungen ZL-0.45 am größten. Analog weichen auch die simulativen Ergebnisse dieser Mischungen am stärksten von den experimentellen Ergebnissen ab.

Ferner kann der Effekt auf mikro- und/oder mesostrukturelle Zusammenhänge zurückzuführen sein. Das Materialgefüge hat einen signifikanten Einfluss auf die effektive Wärmeleitfähigkeit [118]. Damit hat sie einen direkten Einfluss auf die Schmelz-/Verfestigungsaktivierungen der integrierten PCM. Eine abweichende Wärmeleitfähigkeit als im rechnerischen Modell berücksichtigt, kann zu einer zeitlichen Verschiebung der Schmelz-, bzw. Kristallisationsprozesse sowie einer leichten Abweichung der latenten Effekte führen.

Die Maßhaltigkeit der Kugelprobekörper hat zusätzlich einen Einfluss auf die Temperatur-Zeit-Entwicklung. Die Probekörper aus reinem PCM-Zementleim (Bindemittel) weisen ein charakteristisches Schwindverhalten auf. Dieses Schwinden führt zu einer Verformung der modellhaften idealen Kugelform und das Volumen der Probekörper verringert sich. Außerdem weisen die Probekörper, wie in Abschnitt 3 beschrieben, großflächig Mikrorisse auf. Aufgrund dessen ändert das Material bei der Messung an jeder Stelle des Probekörpers seine Temperatur zeitlich beschleunigt. Entsprechend schwächt die Ausprägung des Sattelpunkts bei den experimentellen Kurven leicht ab, sodass die latenten Effekte bei den Simulationen geringfügig überschätzt werden.

In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Eingangsparameter aus den Charakterisierungen der thermischen Tests sowie aus dem homogenisierten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modell ausgewählt wurden, welches durch die experimentell bestimmten Wärmekapazitäten der einzelnen Materialkomponenten, gewichtet mit ihren Volumenanteilen, repräsentiert wird (siehe Abschnitt 4.1.1). Mit diesen Eingangsparametern kann eine fundierte numerische Vorhersage für alle sechs PCM-Zementleim Systeme erreicht werden, ohne dass Neukalibrierungen oder Optimierungen erforderlich sind.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass die Simulationen für die Referenz-PCM-Leime ZL-0.3-REF und ZL-0.45-REF mit einem Wärmeübertragungskoeffizienten  $h$  nahezu in perfekter Übereinstimmung mit den entsprechenden Experimenten stehen. Dies unterstützt die Annahme, dass grundsätzlich die Kugelsymmetrie hinreichend akkurat ist, als auch die Hypothese, dass die zusammengesetzten PCM-Leim Systeme als homogene Medien betrachtet werden können.

Es ist zu erwähnen, dass die PCM-Zementleimsysteme als reine Bindemittelsysteme anzusehen sind und nicht als reale Baustoffe eingesetzt werden können. Hingegen müssen Gesteinskörnungen hinzugefügt werden, um einen Mörtel, Putz oder Betonsystem zu entwickeln. Oben genannte fehlende Maßhaltigkeit sowie das verstärkte Auftreten von Mikrorissen kann reduziert bzw. verhindert werden.

Zur Beantwortung der primären Forschungsfrage dient das reine PCM-Bindemittelsystem als Beweis der prinzipiellen Funktionsweise des homogenisierten Modellansatzes der effektiven Wärmespeicherkapazität  $\rho \cdot C_{eff}$  eines Kompositmaterials. Entsprechend zeigen die Validierungsergebnisse, dass der entwickelte Modellansatz zur Beschreibung der Wärmespeicherfähigkeit eines PCM dotierten zementbasierten Kompositmaterials effektiv korrekt ist und als Grundlage zur Bemessung dieser hybriden Materialsysteme Verwendung finden kann.

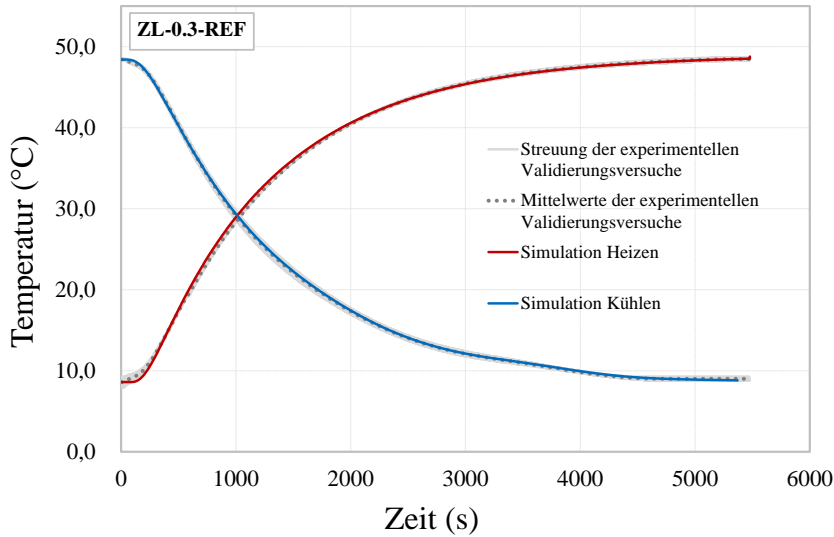


Abbildung 94: DKK Validierungsversuche der ZL-0.3-REF Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen.

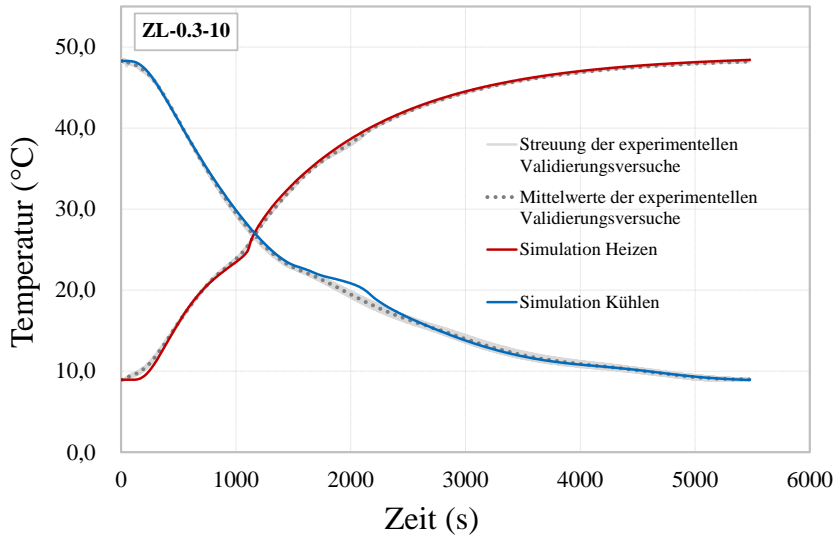


Abbildung 95: DKK Validierungsversuche der ZL-0.3-10 Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen.

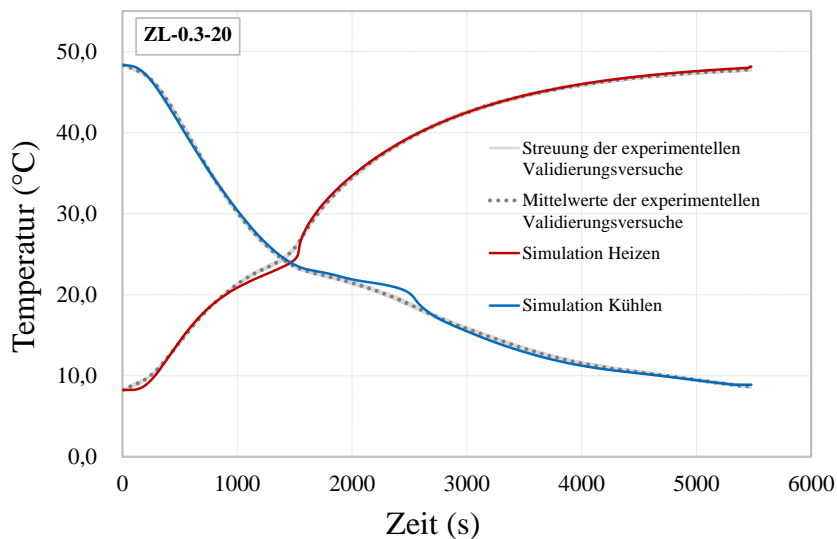


Abbildung 96: DKK Validierungsversuche der ZL-0.3-20 Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen.

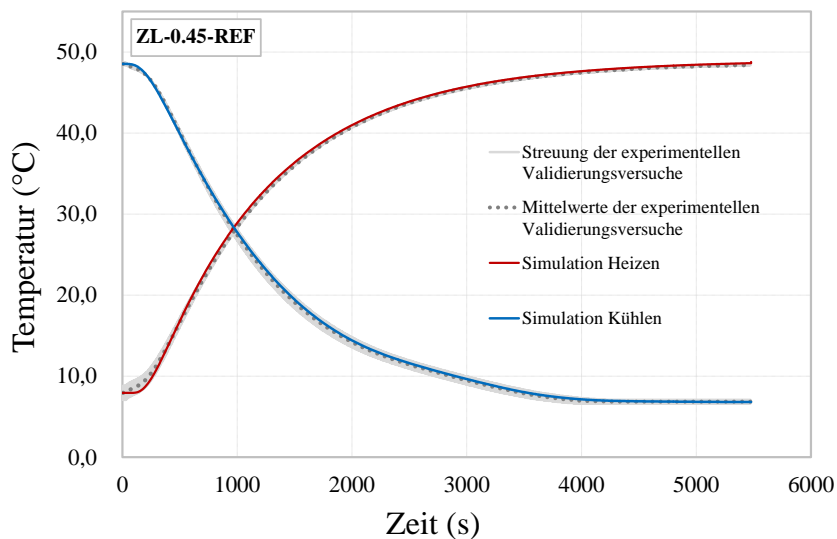


Abbildung 97: DKK Validierungsversuche der ZL-0.45-REF Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen.

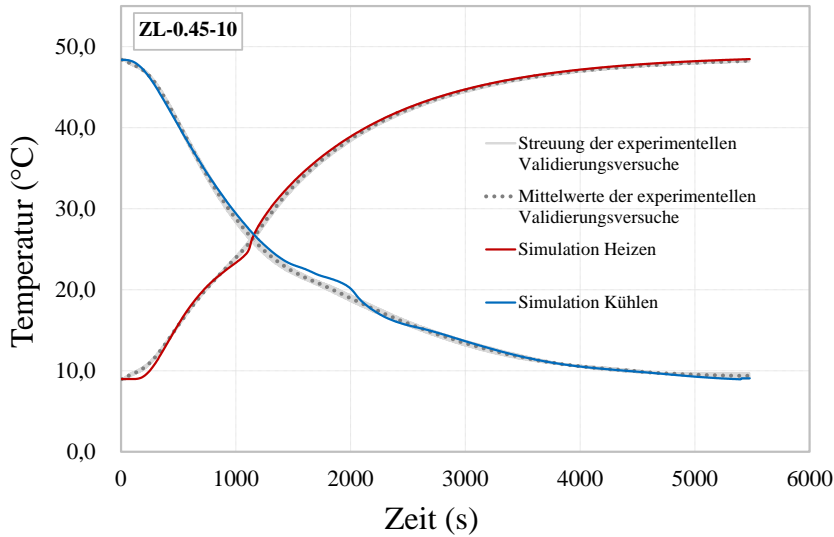


Abbildung 98: DKK Validierungsversuche der ZL-0.45-10 Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen.

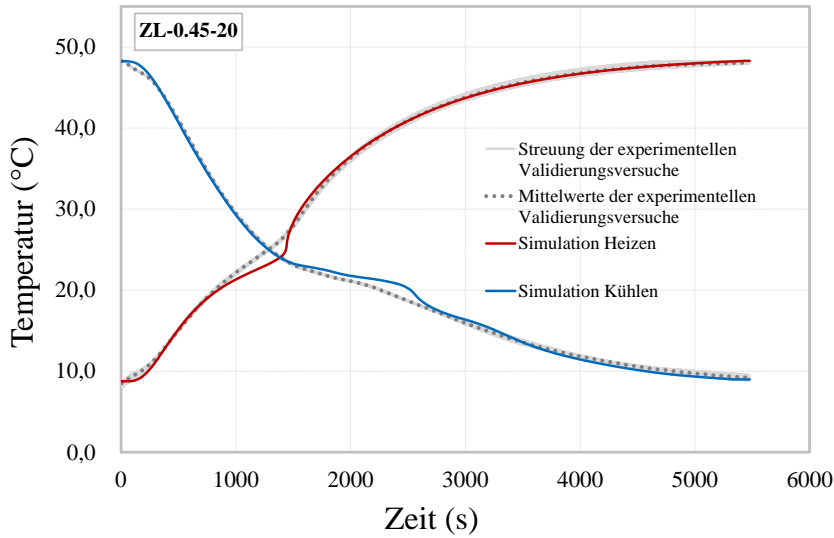


Abbildung 99: DKK Validierungsversuche der ZL-0.45-20 Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen.

### 6.5.3 *Simulationsergebnisse und Vergleich mit Validierungsversuchen der PCM-RZB-Mörtel*

In Abbildung 101 bis Abbildung 106 sind die Ergebnisse der Validierungsversuche im Vergleich mit den Simulationen der PCM-RZB Systeme aufgezeigt, vgl. [120]. Analog zu den Ergebnisvergleichen der PCM-Leim Systeme ist zu beobachten, dass Temperaturentwicklungen auf Basis des entwickelten  $\rho \cdot C_{eff}$  Modellansatzes sehr genau simuliert werden können.

Die Simulationen der Referenzmischungen M-SZB-REF und M-PZB-REF zeigen eine annähernd ideale Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die mittlere Abweichung zwischen den experimentellen und simulativen Ergebnissen ist kleiner als  $[0,1 \text{ K}]$ . Im Gegensatz zu den Referenzmischungen ohne PCM ist, wie bei den Zementleimmischungen ein leicht überschätzter latenter Effekt bei den Mischungen mit PCM zu beobachten. Der simulativ verstärkt auftretende Sattelpunkt im Phasenwechselbereich kann bei den Abkühlprozessen und insbesondere bei den Mischungen mit 80 Vol.-% PCM innerhalb der Porenräume erkannt werden. Die größte Abweichung findet direkt in dem Temperaturbereich des Phasenwechsels statt, wobei der zeitliche Gesamtverlauf unmittelbar mit dem der experimentellen Ergebnisse übereinstimmt. Insgesamt ist die Überschätzung kleiner als bei den Zementleimmischungen.

Die abweichenden tatsächlichen volumetrischen Zusammensetzungen der Mischungen im Vergleich zur rechnerischen Entwurfsituation wurden für die Modellierung der Validierungssimulation der PCM-RZB Mischungen angepasst, sodass eine Überschätzung der PCM-Effekte durch eine volumetrische Abweichung zum rechnerischen Entwurf nur als gering eingeschätzt werden kann. Des Weiteren ist im Gegensatz zu den Zementleimmischungen als reines Bindemittel die Maßhaltigkeit der Probekörper der PCM-RZB-Mörtel Mischungen durch das Vorhandensein der Gesteinskörnung hinreichend gegeben.

Vielmehr könnte der Effekt auf mikro- und/oder mesostrukturelle Zusammenhänge zurückzuführen sein. Die Wärmeleitfähigkeit des Gefüges der Kompositmaterialien hat einen signifikanten Einfluss auf die Schmelz-/Verfestigungsaktivierungen der integrierten PCM. Insbesondere bei den 80-Vol.-% PCM Mischungen ergaben sich Luftporenansammlungen in der Kontaktzone zwischen PCM-RZB und der Zementsteinmatrix (siehe Abbildung 100).

Die entstandenen Luftkammern können zur punktuellen Reduktion der Wärmeleitfähigkeit führen. Die RZBs und die umrandeten Luftkammern wirken sich wie eine mikroskopische Wärmebrücke aus und dämpfen lokal den Wärmestrom. Dieser Effekt kann zu einer zeitlichen Verschiebung der Schmelz- bzw. Kristallisationsprozesse führen und die latenten Wärmeeffekte über einen größeren Temperaturbereich verschmieren. Der tatsächliche temperaturabhängige Verlauf der  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurven wird geringere Absolutwerte der Peaks aufweisen und ausgedehntere weiche Phasenwechselzonen „Mushi-Zones“ (vgl. Abbildung 11 unter Abschnitt 2.4.3) aufweisen. Entsprechend erfolgt eine weniger scharfe Ausbildung der Sattelpunkte bei den experimentell gewonnenen Temperatur-Zeit-Kurven der Validierungsversuche. Zur genaueren Evaluation der mesoskopischen Einflüsse des Materialgefüges gilt es nachfolgend an diese Forschungsarbeit den Modellansatz auf mesoskopische Ebene zu erweitern.

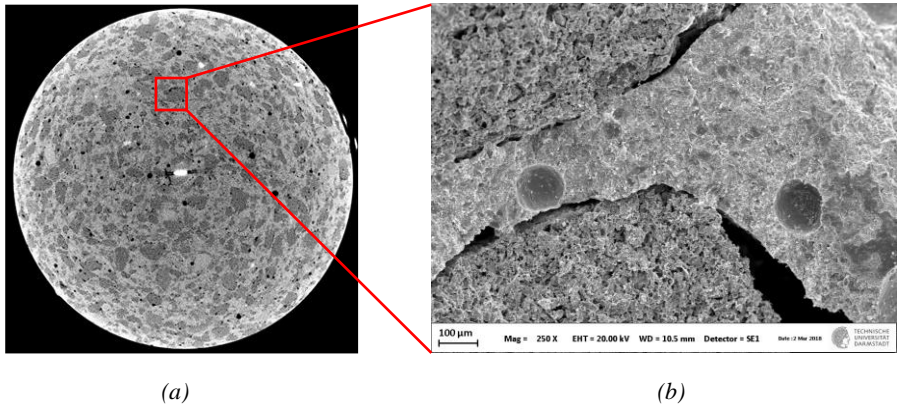


Abbildung 100: Darstellung der Luftporenanreicherung in der Kontaktzone zwischen RZB und Zementsteinmatrix. Schnittbild der  $\mu$ XCT-Analyse für M-SZB-80 (a) und zugehörige REM-Aufnahme (b).

Mit den oben unter Abschnitt 6.5.1 angepassten Eingangsparametern kann eine grundlegende numerische Vorhersage der Temperaturentwicklung in Abhängigkeit der Zeit für die untersuchten sechs PCM-RZB-Mörtel Systeme erreicht werden. Die Ergebnisse zeigen, dass die Simulationen insbesondere für die Referenz-PCM-RZB-Mörtel M-SZB-REF und M-PZB-REF mit einem einheitlichen kalibrierten Wärmeübertragungskoeffizienten  $h$  sehr gut mit den entsprechenden Experimenten übereinstimmen. Die maximale mittlere Abweichung zwischen den simulativen und experimentellen Werten beläuft sich auf kleiner  $|0,1 \text{ K}|$ . Die sehr geringe Temperaturabweichung fundamementiert die Annahme einer idealen Kugelsymmetrie. Ferner unterstützen die Ergebnisse der erhobenen Hypothese, dass die zusammengesetzten PCM-RZB-Mörtel Komposite analog zu den PCM-Leim Systemen als homogene Medien betrachtet werden können.

Trotz der leichten Abweichung der PCM dotierten Systeme beweisen die Validierungsergebnisse, dass der entwickelte Modellansatz zur Beschreibung der Wärmespeicherfähigkeit eines zementbasierten Kompositmaterials mit integrierten PCM effektiv korrekt ist und damit die primäre Forschungsfrage beantwortet ist. Der präsentierte Modellansatz kann entsprechend als Grundlage zur Bemessung komplexer PCM modifizierter Materialsysteme dienen, um das Wärmespeicherverhalten vorherzusagen.



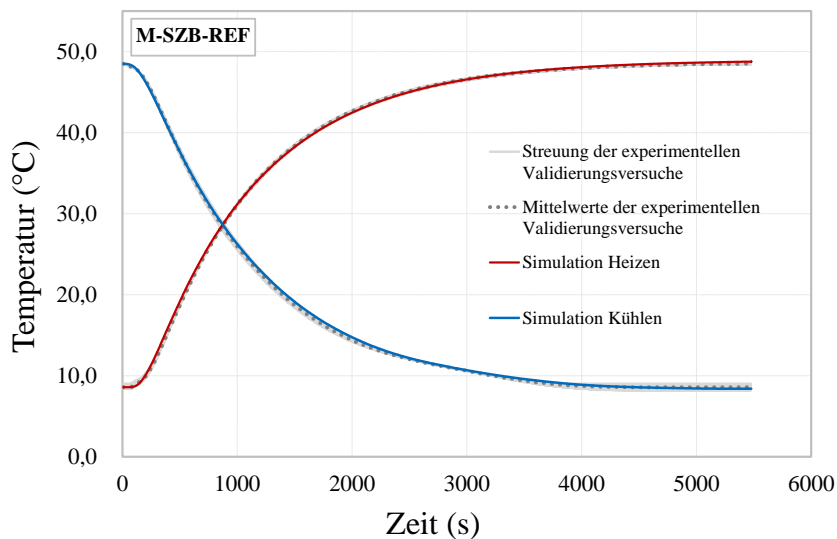


Abbildung 101: DKK Validierungsversuche der M-SZB-REF Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen, vgl. [120].

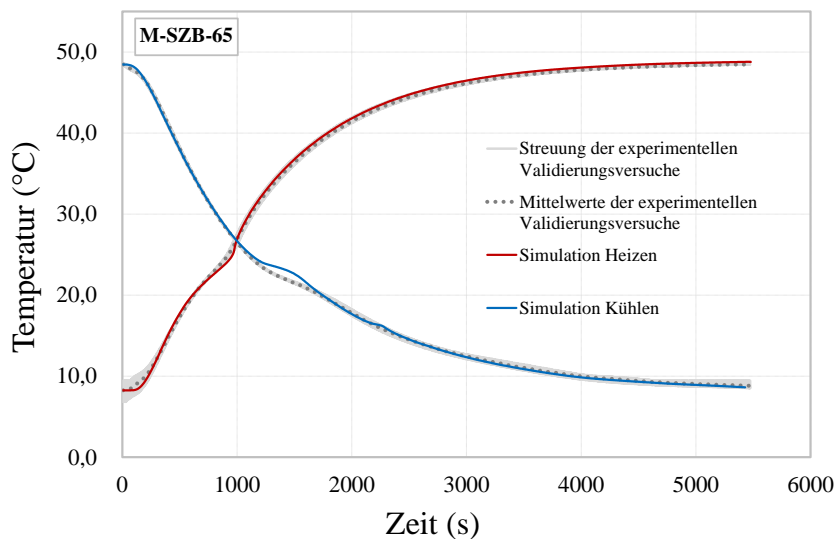


Abbildung 102: DKK Validierungsversuche der M-SZB-65 Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen, vgl. [120].

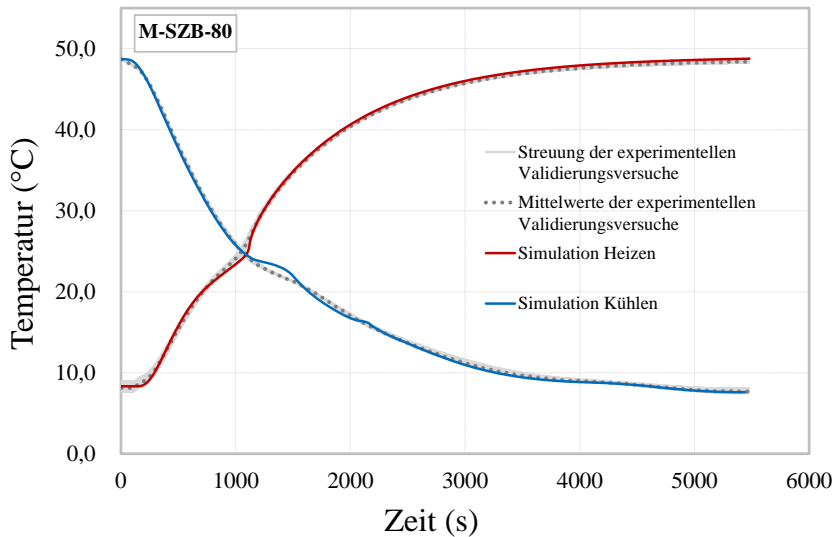


Abbildung 103: DKK Validierungsversuche der M-SZB-80 Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen, vgl. [120].

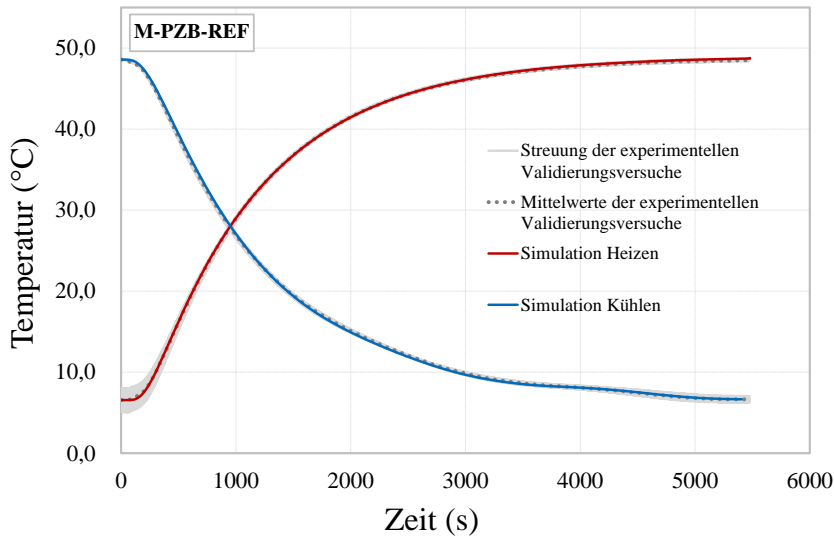


Abbildung 104: DKK Validierungsversuche der M-PZB-REF Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen, vgl. [120].

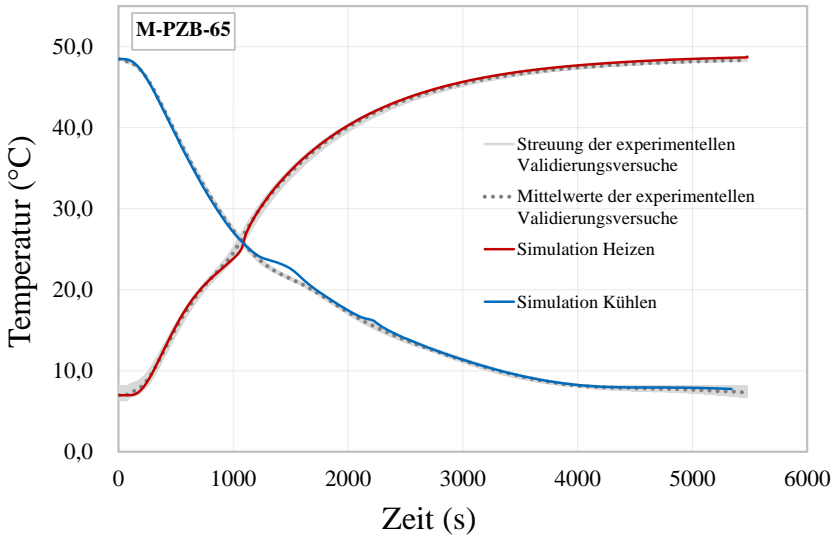


Abbildung 105: DKK Validierungsversuche der M-PZB-65 Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen, vgl. [120].

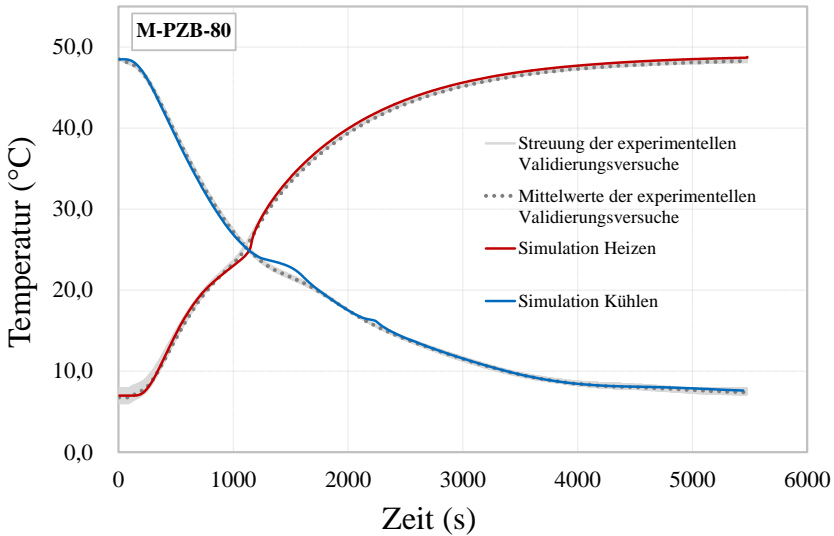


Abbildung 106: DKK Validierungsversuche der M-PZB-80 Mischung im Vergleich mit den Simulationen für das Heizen und Abkühlen, vgl. [120].

## 7 Inverse Bestimmung der Wärmespeicherfähigkeit mittels DKK-Methode

In Kapitel 7 wird der  $\rho \cdot C_{eff}$  Modellansatz auf Basis der ACC-Methode zur inversen Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit mit Hilfe der DKK-Methode [6] angewendet. Die mit der entwickelten indirekten Messmethode experimentell bestimmte effektive Wärmespeicherfähigkeit kann zur Vorhersage der thermischen Eigenschaften eines PCM-Kompositmaterials direkt als temperaturabhängiger effektiver Materialkennwert in ein computergestütztes Berechnungstool implementiert werden. Ferner kann die speicherbare Energie eines solchen Materials berechnet werden, um eine Aussage zur thermischen Leistungsfähigkeit zu treffen.

Die aus den Kugelprobekörpern der DKK-Validierungsversuche gemessenen Temperatur-Zeit-Kurven (siehe Abschnitt 6.4) dienen als numerische Lösung der eindimensionalen instationären Differentialgleichung der Wärmeleitung Gl. (49) auf Basis einer Kugelhypothese. Mit Hilfe eines nichtlinearen Minimierungs-Solvers in der Simulationsumgebung Matlab® wird  $\rho \cdot C_{eff}(\theta)$  auf Grundlage der numerischen ACC-Methode und einer Finite-Differenzen-Diskretisierung (siehe Gleichung Gl. (49)) aus der vorliegenden Lösung invers bestimmt.

Die experimentellen Ergebnisse aus den DKK-Versuchen werden in dem Simulationsprogramm kontinuierlich mit der Lösung der numerischen Simulation verglichen, bis die Abweichung zwischen experimentellem Ergebnis und Simulationsergebnis minimal ist. Die effektive Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  wird als approximierte Funktion aus Abschnitt 5.4 implementiert. Während der Minimierungsberechnung erfolgt für jeden Simulationsschritt eine Anpassung der Funktionsparameter, bis das definierte Minimum der Abweichung zwischen experimentellem und simulativem Ergebnis vorliegt.

Die Berechnungsgrundlagen, die Anwendung des nichtlinearen Minimierungs-Solvers sowie die Ergebnisse der inversen  $\rho \cdot C_{eff}$  Bestimmung sind in den folgenden Abschnitten 7.1 und 7.2 dargestellt. Die Bestimmung ist demonstrativ an jeweils einer Mischung der unabhängigen Baustoffsysteme PCM-Leim und PCM-RZB-Mörtel erfolgt. Das Verfahren der inversen Bestimmung von  $\rho \cdot C_{eff}$  wurde an den Mischungen ZL-0.3-REF, ZL-0.3-20 M-SZB-REF und M-RZB-65 angewendet. Die Ergebnisse sind direkt auf alle anderen Mischungen übertragbar.

## 7.1 Berechnungsgrundlagen

Nachfolgend werden die Berechnungsgrundlagen sowie das Berechnungsschema der inversen Bestimmung von  $\rho \cdot C_{eff}$  erläutert (siehe Abbildung 107). Grundlage des numerischen Solvers ist die partielle Differentialgleichung der eindimensionalen instationären Wärmeleitung Gl. (47) unter Anwendung der ACC-Methode (vgl. Abschnitt 5.2). Analog zur numerischen Simulation in Kapitel 5 erfolgt die Lösung der partiellen Differentialgleichung (DGL) unter Anwendung einer Finite-Differenzen-Diskretisierung.

Für die Minimierungsberechnung werden für die untersuchten Mischungen ZL-0.3-REF, ZL-0.3-20, M-SZB-REF (Z/RZB = 60/40) und M-RZB-65 (Z/RZB = 60/40) die experimentellen Temperatur-Zeit-Kurven  $\theta(t)$  aus den DKK-Messungen als Eingabeparameter eingelesen. Als weiterer Eingabeparameter dient die experimentell bestimmte Wärmeleitfähigkeit als konstanter Wert, bestimmt bei 20 °C nach Abschnitt 3.6. Die Initialbedingung ergibt sich zu der jeweiligen Initialtemperatur bei der DKK-Messung (siehe Abschnitt 6.5). Als Klimarandbedingung wird das Klima der jeweiligen Klimakammer analog zu Abschnitt 6.5. gewählt. Die Randbedingung entspricht einer Robin-Randbedingung mit einem überwiegend konvektiv gesteuerten Wärmeübergangskoeffizienten  $h$ . Die Bestimmung des  $h$ -Wertes erfolgt für jedes Baustoffsystem getrennt. Hierzu wird jeweils eine Kalibrierungssimulation auf Basis der DKK-Kugelkörper der REF-Mischungen (ohne PCM) durchgeführt (siehe Abschnitt 6.5). Die Eingabeparameter sind Tabelle 27 zu entnehmen.

Tabelle 27: Eingabeparameter für die inverse Bestimmung der  $\rho \cdot C_{eff}$  -Kurven.

Eingabeparameter	ZL-0.3-REF	ZL-0.3-20	M-SZB-REF	M-SZB-65
$\theta(t)$ aus DKK (Abschnitt 6.4)	Abbildung 71		Abbildung 79	
$\lambda$ (W/m K) (Abschnitt 3.6)	0,732	0,588	0,848	0,768
$h$ (W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ) kalibriert	19	19	25	25

In Abschnitt 5.4 wurde der Einfluss der Kurvenkonstitution einer  $\rho \cdot C_{eff}$  -Kurve auf die korrespondierende Temperatur-Zeit-Kurve in einem Kugelkörper untersucht. Als Ergebnis wurde die Multi-Gauß-Funktion (3 Peaks) als funktionale Approximation zur Abbildung der  $\rho \cdot C_{eff}$  -Kurve sowohl für den Heizprozess als auch für den Abkühlprozess bestimmt. Entsprechend erfolgt die Implementierung des gesuchten Materialparameters  $\rho \cdot C_{eff}$  mit der allgemeinen Multi-Gauß-Approximationsfunktion mit drei Peaks nach Gl. (74).

$$C_{eff}(\theta) = y_0 + a\theta + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_1}{w_1} e^{-2\left(\frac{\theta - xc_1}{w_1}\right)^2} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_2}{w_2} e^{-2\left(\frac{\theta - xc_2}{w_2}\right)^2} + \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{A_3}{w_3} e^{-2\left(\frac{\theta - xc_3}{w_3}\right)^2} \quad (74)$$

Die in Gleichung Gl. (74) angegebenen Funktionsparameter  $y0$ ,  $a$ ,  $A1$ ,  $w1$ ,  $xc1$ ,  $A2$ ,  $w2$ ,  $xc2$ ,  $A3$ ,  $w3$  und  $xc3$  werden, beginnend von einem Initialwert, bei jedem Simulationsschritt angepasst. Dies erfolgt in einer programmierten Schleife solange, bis ein Minimalwert für die Abweichung zwischen den eingelesenen experimentellen Ergebnissen der DKK-Messung ( $exp$ ) und den Simulierten Werten ( $num$ ) nach dem Ausdruck  $\min_{\Delta\theta} \sqrt{(exp^2 - num^2)}$  von  $|0,001K|$  erreicht wird. Sobald das Minimum erreicht ist, stoppt die Schleife und die Funktionsparameter der  $\rho \cdot C_{eff}$ -Approximationskurve werden der Multi-Gauß-Funktion (3 Peaks) zugewiesen und die so zurückgerechnete  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurve kann abgebildet werden. Durch anschließende numerische Integration der invers berechneten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurve über die Temperatur, kann die speicherbare Energie des jeweilig betrachteten PCM-Baustoffkomposits berechnet werden. Die Ergebnisse sind dem nachfolgenden Abschnitt 7.2 zu entnehmen.

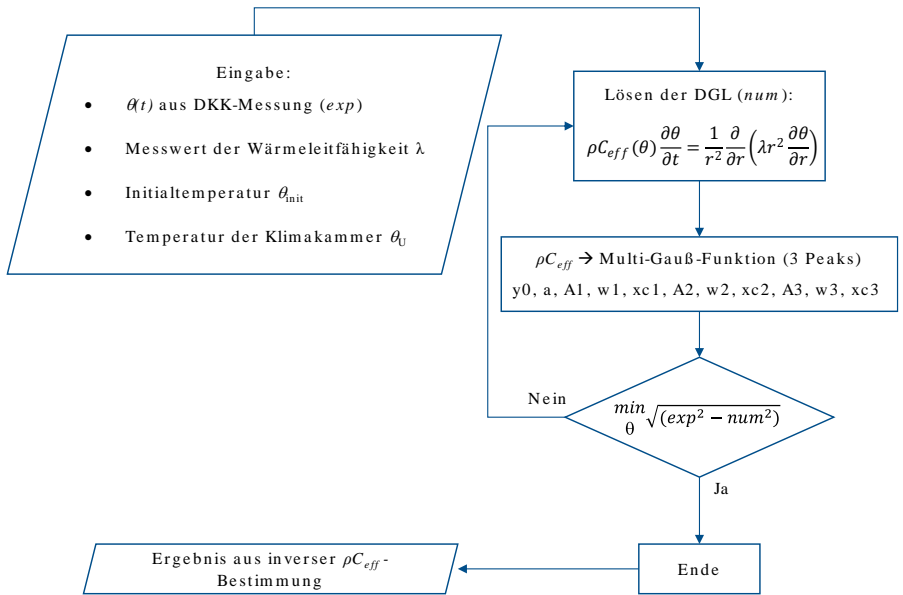


Abbildung 107: Flussdiagramm des Lösungs-Solvers zur inversen Bestimmung von  $\rho C_{eff}$ .

## 7.2 Ergebnisse

Nachfolgend sind in Abbildung 108 bis Abbildung 111 die Ergebnisse zur inversen Bestimmung der  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurve mit der neu entwickelten Dynamischen Kugelkalorimetrie (DKK-Methode) dargestellt. Mit der DKK-Methode und der implementierten Multi-Gauß-Approximationsfunktion mit drei Peaks nach Gl. (74) ergibt sich durch die Minimierung der Abweichung zwischen den eingelesenen experimentellen Ergebnissen der DKK-Messung und den simulierten Werten für alle Mischungen ein annähernd identischer  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurvenverlauf im Vergleich zur homogenisierten Modellkurve (vgl. Abschnitt 4.1 und 6.5.1).

Die Tabelle 28 zeigt zusätzlich die berechneten speicherbaren Energien sowie die prozentualen Abweichungen der Energiewerte aus den invers bestimmten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurven im Vergleich zu den homogenisierten Modellkurven. Insbesondere die rein sensiblen Wärmespeicherfähigkeiten der Referenzmischungen ZL-0.3-REF und M-SZB-REF ohne PCM können exakt abgebildet werden. Für die Mischung ZL-0.3-REF ergibt sich eine maximale prozentuale Abweichung von 1,19% für das Heizen und 0,22% für das Kühlen und für die Referenzmischung des Mörtelsystems M-SZB-REF ergibt sich eine Abweichung von maximal 0,36% für das Heizen und Kühlen.

Die Kurvenverläufe der Mischungen mit PCM zeigen ebenfalls gute Übereinstimmungen. Die invers bestimmten Kurven weisen im Trend einen gleichen Verlauf auf wie die homogenisierten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modellkurven aus Abschnitt 4.1 und 6.5.1. Sowohl beim Heizen als auch beim Abkühlen zeigen sich die typischen Peaks an erwarteter Stelle. Der Sekundärpeak der Kristallisationskurve des Abkühlprozesses kann jedoch nur mit einer flacheren Gestalt abgebildet werden. Nach numerischer Integration der Kurvenverläufe in den Temperaturgrenzen 5 °C und 50 °C ergibt sich bei Mischung ZL-0.3-20 eine Abweichung der Gesamtenergie  $\Delta Q_{ges}$  im Vergleich zwischen inverser Berechnung und Modell von 1,42% für die Heizkurve und 3,88% für die Kühlkurve. Die Gesamtenergieabweichung  $\Delta Q_{ges}$  bei der Mischung M-SZB-65 beläuft sich auf 1,75% für das Heizen und 0,57% für das Kühlen.

Bei Betrachtung der rein latenten Anteile der PCM-Baustoffkomposite, ergeben sich für die Mischung ZL-0.3-20 Energieabweichungen  $\Delta Q_l$  von 4,73% für das Heizen und 3,67% für das Kühlen. Die Energieabweichungen der latenten Anteile  $\Delta Q_l$  der Mischung M-SZB-65 betragen 0,31% für das Heizen und 1,09% für das Kühlen. Es ist zu erwähnen, dass zur Bestimmung der Latenten Anteile eine lineare Basislinie verwendet wurde (vgl. [124]).

Ferner ist zu erwähnen, dass bei beiden Baustoffsystemen die Peaks beim Heizen im Vergleich zu den Modellkurven jeweils weiter nach links zu niedrigeren Temperaturen verschoben sind. Beim Kühlprozess erfolgt die Verschiebung entsprechend leicht nach rechts zu höheren Temperaturen. Damit kann gezeigt werden, dass bei dieser Methode unabhängig von der Heiz-/Kühlrate immer am thermodynamischen Gleichgewicht der Probe gemessen wird. Ein Temperaturgradient innerhalb der Probe, der zu ungleichmäßigem Aufheizen oder Abkühlen einer Probe und entsprechend zu einer Verschiebung der Phasenwechseltemperatur zu höheren Temperaturen beim Heizen bzw. niedrigen Temperaturen beim Kühlen führt. Dieses Phänomen muss z. B. bei DSC-Messungen beachtet werden und kann bei dieser Methode

vermieden werden. Somit müssen Heiz-/Kühlrateneffekte nicht beachtet werden, wodurch implizit genaueren Messkurven erzielt werden.

Es lässt sich weiterhin feststellen, dass die Abweichungen der PCM-RZB-Mörtel geringer sind, als die der PCM-Leim Mischungen. Dieser Trend zeichnete sich bereits bei den Simulationen auf Basis der Validierungsversuche in Abschnitt 6.5 ab. Die Effekte können auf die in Abschnitt 6.5 erwähnten Effekte zurückgeführt werden. Eine leicht abweichende tatsächliche volumetrische Zusammensetzung der Mischungen im Vergleich zur rechnerischen Entwurfs-situation sowie eine leicht abweichende Maßhaltigkeit der PCM-Leim Kugelprobekörper haben zusätzlich einen Einfluss auf die Temperatur-Zeit-Entwicklung.

Durch die charakteristische Schwindverformung verringerte sich das Volumen der PCM-Leim Probekörper und großflächige Mikrorisse traten auf (vgl. Abschnitt 6). Entsprechend führte dies bei den DKK-Versuchen zu einer beschleunigten Temperaturänderung. Die abgeschwächte Ausprägung des Sattelpunkts bei den Temperatur-Zeit-Kurven der experimentellen Kurven spiegelt sich bei der inversen  $\rho \cdot C_{eff}$  –Kurve der beispielhaft betrachteten Mischung ZL-0.3-20 in einer geringeren Ausprägung der Peaks und einem insgesamt leicht abgeflachten Kurvenverlauf wider. Die Ergebnisse sind direkt auf alle weiteren Mischungen übertragbar.



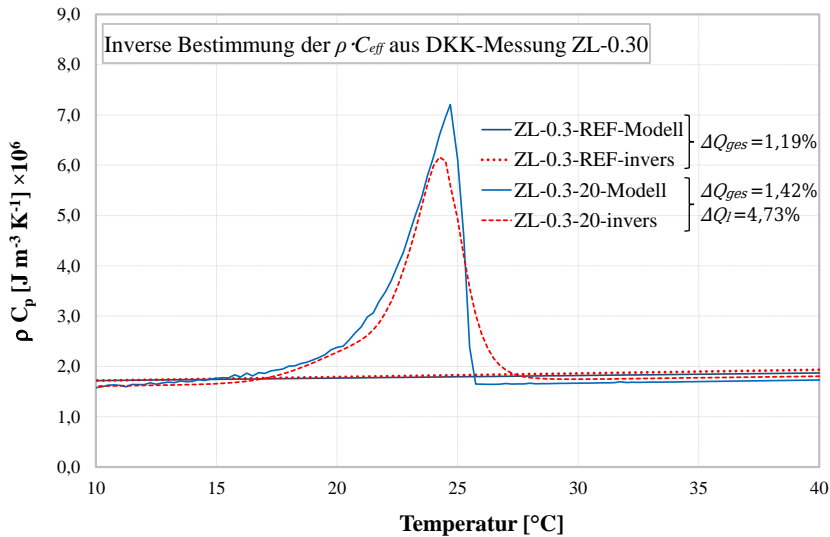


Abbildung 108: Ergebnisse der inversen  $\rho C_{eff}$ - Kurvenbestimmung aus den DKK-Versuchen für repräsentative ZL-0.30 Mischungen für das Heizen.

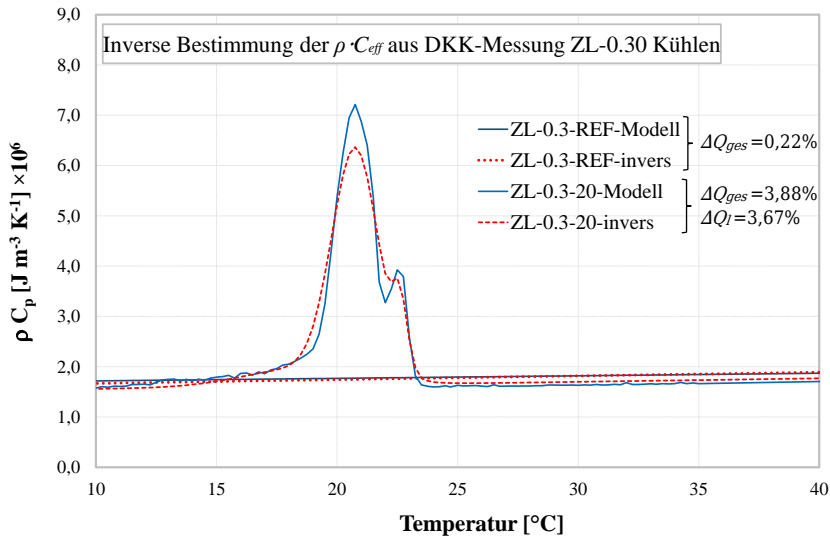


Abbildung 109: Ergebnisse der inversen  $\rho C_{eff}$ - Kurvenbestimmung aus den DKK-Versuchen für repräsentative ZL-0.30 Mischungen für das Abkühlen.

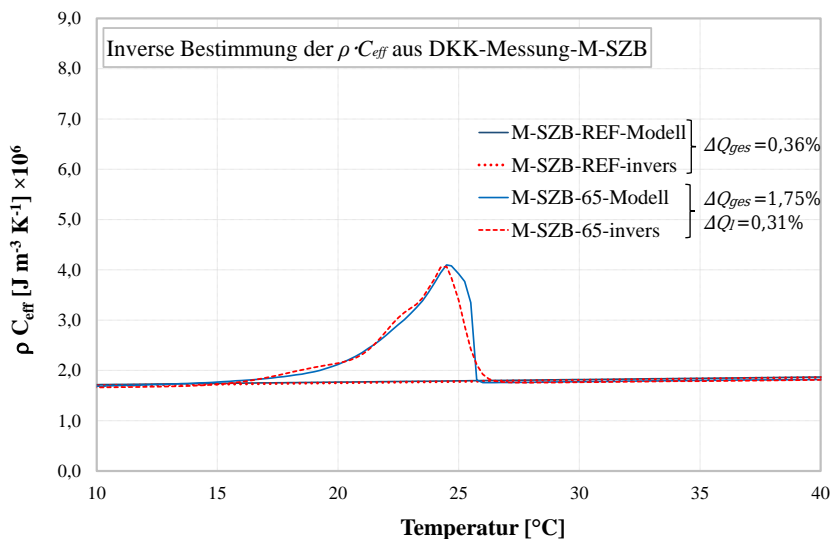


Abbildung 110: Ergebnisse der inversen  $\rho C_{eff}$ - Kurvenbestimmung aus den DKK-Versuchen für repräsentative M-SZB Mischungen für das Heizen.

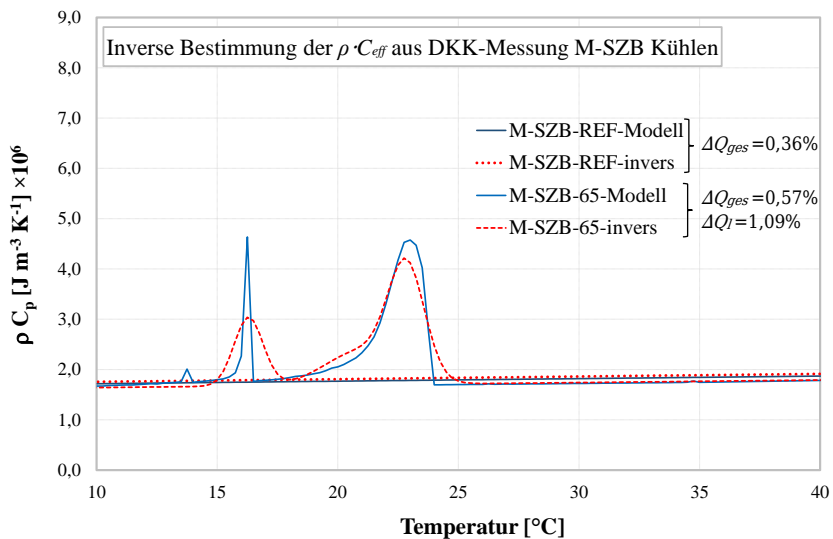


Abbildung 111: Ergebnisse der inversen  $\rho C_{eff}$ - Kurvenbestimmung aus den DKK-Versuchen für repräsentative M-SZB Mischungen für das Abkühlen.

Tabelle 28: Ergebnisse der inversen Bestimmung von  $\rho \cdot C_{eff}$  mittels DKK-Methode und korrespondierende speicherbare Wärmeenergie.

Name der Mischung	$\rho \cdot C_{eff}$ -Modell		Inverse Bestimmung von $\rho \cdot C_{eff}$ via DKK-Methode				Abweichung gesamt $\Delta Q_{ges}^*$ (%)		Abweichung latent $\Delta Q_l^*$ (%)	
	Speicherbare Wärmeenergie von 5 °C bis 50 °C (gesamt) (KJ/m³)	Speicherbare Wärmeenergie von 5 °C bis 50 °C (latent) (KJ/m³)	Speicherbare Wärmeenergie von 5 °C bis 50 °C (gesamt) (KJ/m³)		Speicherbare Wärmeenergie von 5 °C bis 50 °C (latent) (KJ/m³)		Heizen	Kühlen	Heizen	Kühlen
Heizen und Kühlen			Heizen	Kühlen	Heizen	Kühlen				
ZL-0.3-REF	70970,10	0,00	70118,90	71125,35	0,00	0,00	1,19	0,22	-	-
ZL-0.3-20	92041,60	18399,50	90725,70	88463,90	17528,30	17724,00	1,42	3,88	4,73	3,67
M-SZB-REF angepasst für Validierung	81260,00	0,00	80964,80	80966,22	0,00	0,00	0,36	0,36	-	-
M-SZB-65 angepasst für Validierung	87776,6	8433,96	86236,50	88280,60	8407,73	8525,82	1,75	0,57	0,31	1,09
* siehe Abbildung 108 bis Abbildung 111.										

Zusätzlich zur Darstellung der invers bestimmten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurvenverläufe im Vergleich zu den  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modellkurvenverläufe aus Abschnitt 4.1 und 6.5.1 wurde ein unabhängiger Vergleich zwischen der invers bestimmten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurve der Mischung ZL-0.3-20 und der zugehörigen DSC-Messung aus Abschnitt 3.5.5 durchgeführt. In Abbildung 112 ist dieser Vergleich sowohl für das Heizen, als auch für das Kühlen dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine gute Übereinstimmung zwischen der invers bestimmten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurve auf Basis der DKK-Methode und den experimentell gewonnen Werten aus den DSC-Versuchen zu verzeichnen ist. Mit diesem unabhängigen Vergleich anhand einer standardisierten Messmethode (DSC) nach [124], [56] und der DKK-Methode kann die Funktionalität dieser neuen Methode zur direkten Bestimmung der Wärmespeicherfähigkeit eines Kompositbaustoffes mit integrierten PCM bewiesen werden.

Nach numerischer Integration der Kurvenverläufe in einem Temperaturintervall von 5 °C bis 50 °C kann insbesondere der Aufheizprozess mit einer maximalen Abweichung zwischen inverser Bestimmung und DSC-Messung von < 2%, bezogen auf die gespeicherte Gesamtenergie in J/m<sup>3</sup>, sehr gut abgebildet werden. Die maximale Abweichung des Kühlprozesses beläuft sich auf < 5%.

Analog zu dem Vergleich zwischen Modellkurve und invers bestimmter Kurve zeigt sich, dass der Peak beim Heizen im Vergleich zu der DSC-kurven weiter nach links zu niedrigeren Temperaturen verschoben ist. Beim Kühlprozess erfolgt die Verschiebung entsprechend nach rechts zu höheren Temperaturen, wobei dieser Effekt nur gering ausgeprägt ist. Damit kann gezeigt werden, dass bei der DKK-Methode unabhängig von der Heiz-/Kühlrate am thermodynamischen Gleichgewicht der Probe gemessen wird. Ein Temperaturgradient innerhalb der Probe, der zu ungleichmäßigem Aufheizen oder Abkühlen einer Probe führt und die Phasenwechseltemperatur zu höheren Temperaturen beim Heizen bzw. niedrigen Temperaturen beim Kühlen verschiebt, ist nicht zu erwarten. Somit müssen Heiz-/Kühlrateneffekte im Vergleich zu DSC-Messungen nach [56] und [124] bei der DKK-Methode nicht beachtet werden.

Anhand der Ergebnisse zeigt sich, dass die DKK-Methode als indirekte Messmethode zur inversen Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit eines PCM dotierten Kompositbaustoffes ihre Anwendung finden kann. Die sehr geringen Abweichungen zwischen Modellkurven und invers bestimmter Kurven insbesondere bei den PCM-RZB-Mörtel Mischungen zeigen, dass dieses Verfahren maßgeblich für sehr heterogene Baustoffsysteme und großen repräsentativen Probekörpergrößen geeignet ist. Dennoch verdeutlicht der Vergleich mit den standardisierten DSC-Messungen nach [56] und [124], dass die Methode auch für reine Bindemittel, wie die PCM-Leime mit geringerer Heterogenität herangezogen werden kann.

Die mit der DKK-Methode invers bestimmten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Kurven können direkt als Eingabeparameter für computergestützte Berechnungstools verwendet werden, um das thermische Verhalten von Konstruktionen sowie ganzer Räume/Gebäude auf Grundlage dynamischer Temperaturrandbedingungen sowie die daraus resultierenden Auswirkungen auf die thermische Behaglichkeit vorherzusagen. Dementsprechend kann damit die sekundäre Zielstellung zur Entwicklung einer geeigneten kalorimetrischen Methodik auf Basis eines Kugelprobekörpers

sowohl zur Validierung des untersuchten Materialmodellansatzes als auch zur indirekten experimentellen Ermittlung der Wärmespeicherfähigkeit kapillarporöser zementgebundener Baustoffe mit integrierten PCM erfolgreich beantwortet werden.

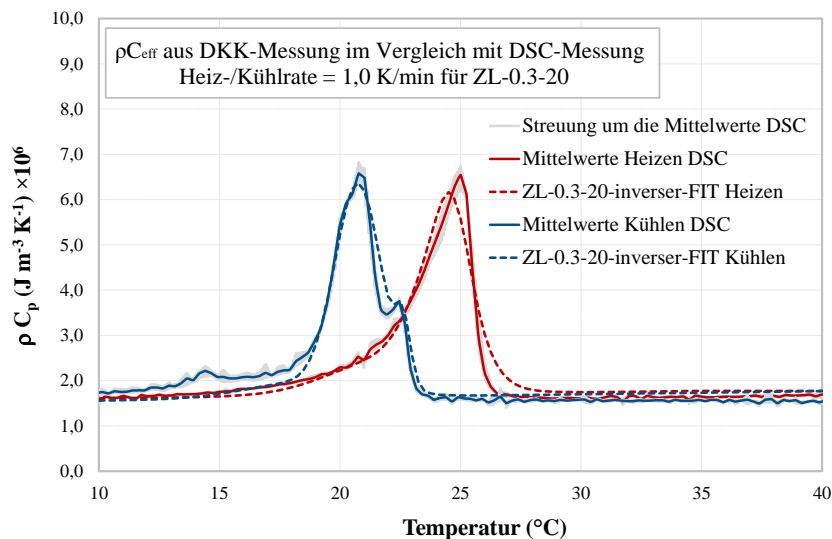


Abbildung 112: Unabhängiger Vergleich zwischen invers bestimmter  $\rho C_{eff}$ - Kurve und der DSC-Messung der Mischung ZL-0.3-20.

## 8 Resümee

### 8.1 Fazit

Die Klima- und Energiepolitik der Europäischen Union verfolgt ein klares Ziel. Der Heiz- und Kühlsektor soll seinen Energieverbrauch stark reduzieren und den Einsatz fossiler Brennstoffe sukzessive herabsetzen. Zur Schaffung eines behaglichen Raumklimas entfallen derzeit ca. 40 % des Energieverbrauchs in Deutschland auf das Wohnen. Entsprechend soll der Wärmebedarf des Gebäudebestandes immer weiter sinken und bis 2050 sollen alle Häuser im Betrieb nahezu klimaneutral sein. Um diese Ziele zu erreichen, sind im Bauwesen dringend innovative Energiekonzepte notwendig.

Die Wärmespeicherfähigkeit von Baustoffen spielt bei dieser Problemstellung eine Schlüsselrolle. Durch eine intelligente Kombination von Phasenwechselmaterialien (PCM) und klassischen Baustoffen kann bereits bei geringen zeitlichen Temperaturunterschieden eine große Menge Wärmeenergie gespeichert werden. Jene PCM dotierte hybride Baustoffsysteme sind in der Lage, beim Aufwärmen erhöhte Mengen Wärmeenergie aus einem Raum zu speichern und diese beim Abkühlen wieder in diesen Raum abzugeben und entsprechend das Raumklima zu stabilisieren. Dieser passive Wärmespeichereffekt kann Energiekonzepte für den winterlichen und sommerlichen Wärmeschutz wesentlich unterstützen. Die Wirkungsweise derartiger Energiekonzepte wurde in der Literatur weitgreifend diskutiert (siehe Abschnitt 2).

In diesem Kontext gibt es bislang kein standardisiertes Modell zur Beschreibung beziehungsweise Bemessung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit  $\rho \cdot C_{eff}$  eines PCM dotierten kapillarporösen zementgebundenen Kompositmaterials sowie kein zugehöriges dynamisches Validierungsverfahren. Aufgrund dessen ergab sich für diese Arbeit die folgende primäre Zielstellung: Ein allgemeingültiges Materialmodell zur Beschreibung von  $\rho \cdot C_{eff}$  auf Grundlage der Homogenisierung von Einzelkomponenten hin zu einem effektiven Materialkennwert eines Baustoffkomposits soll auf PCM dotierte Baustoffsysteme übertragen werden, um damit die Funktionalität des Modellansatzes zur Simulation und Vorhersage deren thermischen Verhaltens auf makroskopischer Ebene zu beweisen. Ferner galt es in Form einer sekundären Zielstellung ein angepasstes experimentelles Verfahren zur Validierung des Modellansatzes zu entwickeln, mit welchem implizit die Wärmespeicherfähigkeit eines PCM-Baustoffes indirekt experimentell bestimmt werden kann.

Zur Erreichung beider Zielstellungen wurden zwei unabhängige Baustoffsysteme im darrtrockenen Zustand untersucht. Ein System stellte ein mit mikroverkapselten PCM (MPCM) modifizierten Zementstein (PCM-Leim) als zementgebundenes Bindemittel dar. Bei dem zweiten System handelte es sich um einen Wärmespeichermörtel mit einem Wärmespeichergranulat aus rezykliertem Ziegelbruch. Dabei stellten die MPCM und das Wärmespeichergranulat

(PCM-RZB) zwei gänzlich unterschiedliche PCM-Trägersysteme dar, um PCM in zementgebundene Baustoffe zu integrieren.

Ein Ergebnis der Arbeit ist, dass der untersuchte Modellansatz der effektiven Wärmespeicherfähigkeit auf Basis der Homogenisierung der Einzelkomponenten eines Mehrstoffsystems hin zu einem effektiven Materialkennwert eines Komposits als funktional nachgewiesen werden kann. Nach der experimentellen Bestimmung der Wärmespeicherfähigkeiten jeder Einzelkomponente gemäß standardisierten Messverfahren können die Werte nach allgemeiner Mischtheorie zur effektiven Wärmespeicherfähigkeit homogenisiert werden. Auf Grundlage einer Kugelhypothese kann damit für beide unabhängigen Baustoffkomposite das thermische Verhalten als korrespondierende Temperatur-Zeit-Entwicklung simuliert und entsprechend vorhergesagt werden. In den Temperatur-Zeit-Kurven der eindimensionalen Simulation spiegeln sich erwartungsgemäß die latenten Wärmeeffekte der PCM in Form einer deutlich langsameren und überproportionalen Temperaturänderung im Vergleich zu Systemen ohne PCM wider. Dementsprechend kann das präsentierte Modell als Ansatz zur Bemessung der Wärmespeicherfähigkeit kapillarporöser zementgebundener Baustoffe mit integrierten PCM herangezogen werden.

Zur Validierung des Modellansatzes wurde ein angepasstes kalorimetrisches Verfahren mit Kugelprobekörpern entwickelt. Das Verfahren der „Dynamischen Kugelkalorimetrie“ (DKK-Methode) nutzt die radiale Symmetrie einer Kugelform. Analog zu den Simulationen wurden die untersuchten Kugelprobekörper experimentell von einer initialen Temperatur auf eine Endtemperatur konditioniert und bis zum Erreichen des thermischen Gleichgewichtes erfolgte die Aufzeichnung der Temperatur über die Zeit mit einem Temperatursensor in Probekörpermitte. Der Vergleich zwischen simulativer Vorhersage und Validierungsversuchen zeigte eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse. Die Bestimmung des repräsentativen Volumenelements (RVE) unter Berücksichtigung eines eventuellen Kabeleffektes des Sensorkabels ergibt, dass ein Kugelprobekörper mit einem  $R/R_K$ -Verhältnis ab 35 repräsentativ ist. Mit den Ergebnissen der Validierungsversuche kann die Funktionalität des untersuchten Modellansatzes bewiesen werden.

Mit Hilfe der DKK-Methode und der zugrunde gelegten Kugelhypothese und zugehöriger radialer Symmetrie erfolgte die inverse Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit aus den Kugelprobekörpern der Validierungsversuche. Die Anwendung des Modellansatzes als Grundlage der DKK-Methode zeigt, dass das indirekte Messverfahren zur Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit von PCM dotierten Baustoffkompositen mit einer maximalen Abweichung kleiner 5% zwischen Rechenmodell und Messung funktional ist.

Das Ergebnis der Arbeit liefert einen Modellansatz zur Modellierung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit als Eingabeparameter für computergestützte Berechnungstools sowie einen Prototyp eines indirekten Messverfahrens (DKK-Methode) zur dynamischen Bestimmung der temperaturabhängigen effektiven Wärmespeicherfähigkeit heterogener Baustoffsysteme. Die Arbeit leistet damit einen fundamentalen Beitrag zur Beurteilung und Bemessung der Wärmespeicherfähigkeit PCM haltiger kapillarporöser zementgebundener Baustoffkomposite.

Jene hybriden Baustoffsysteme können in innovativen und energieintelligenten Konstruktionslösungen helfen, die Zielvorstellungen der Europäischen Union zur Energieeinsparung im Gebäudesektor zu erreichen.

## 8.2 Ausblick

Die präsentierte Modellvorstellung stellt einen fundamentalen Ansatz zur Beschreibung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit dar, um das thermische Verhalten eines PCM-Baustoffkomposits vorherzusagen. Dabei wurden darrgetrocknete Materialprobekörper experimentell untersucht und deren thermisches Verhalten auf Grundlage des Modellansatzes simuliert. Das Modell bildet die thermischen Effekte auf makroskopischer „verschmierter“ Ebene ab. Morphologische Effekte der Gefügestruktur der kapillarporösen Systeme, die sich insbesondere auf die Wärmeleitfähigkeit auswirken, werden in diesem Ansatz nicht explizit berücksichtigt.

Aus materialtechnologischer Sicht spielt jedoch die Gefügemorphologie bei der Aktivierung von im Baustoff eingebetteten PCM-Partikeln eine fundamentale Rolle. In diesem Kontext sind die Kontaktzonen zwischen PCM-Partikel und umschließender Bindemittelmatrix Schlüsselstellen in der Gefügestruktur. Ein guter Kontakt zwischen Matrix und PCM-Partikel sorgt für eine ungestörte Weiterleitung der Wärme, sodass die PCM in einer Ebene homogen die Phase wechseln und effizient genutzt werden können. Des Weiteren wirken sich insbesondere Effekte aufgrund von freiem Wasser im Porenraum der Materialien signifikant auf die Wärmeleitfähigkeit, die Wärmespeicherfähigkeit und implizit auf die Aktivierung der PCM aus. Aufgrund dessen soll der Ansatz ferner auf niedrigeren Beobachtungsskalen wie der Mikro- und Mesoebene betrachtet werden. Das Modell wird in dieser Hinsicht weiter entwickelt, wobei der Schwerpunkt auf der Untersuchung der hygrothermischen Effekte durch die Kopplung von Feuchte- und Wärmetransportmechanismen virtueller mikroskopischer 3D-Proben liegt.

Des Weiteren kann der erwähnte Ansatz für einen sogenannten „metamaterial-approach“ weiterentwickelt werden. Der „metamaterial-approach“ ermöglicht die Manipulation des Wärmestroms auf eine Art und Weise, die in der Natur oder unter Verwendung kommerzieller Materialien unvorstellbar ist. Fachinotti [126] entwickelte einen auf der Optimierung basierenden Ansatz für den Entwurf von Metamaterialien (engl.:OBMD), der darin besteht, ein Optimierungsproblem zu lösen, bei dem die Zielfunktion der Fehler bei der Erfüllung einer makroskopischen Aufgabe ist und die Entwurfsvariablen die Mikrostruktur definieren. Mit Hilfe dieses Verfahrens können virtuelle 3D-Mirkostrukturen numerisch optimiert und Wärmeströme kontrolliert ausgerichtet werden. Bislang basiert das Verfahren nur auf der Manipulation von Wärmeleitfähigkeiten. Zukünftig kann die Komponente der Wärmespeicherfähigkeit auf Basis des präsentierten  $\rho \cdot C_{eff}$ -Modellansatzes implementiert werden.

Unter transienten Randbedingungen können Wärmestromverläufe in virtuellen Mehrphasensystemen bezüglich der Kombination der individuellen Temperaturleitzahl jeder einzelnen Phase optimiert werden. Aus diesem iterativen Prozess können sich optimierte Gefügestruk-



turen zur Aktivierung von PCM-Systemen ergeben. Die Gefügestrukturen können sich zukünftig mit 3D-Drucktechnologie aus einer virtuellen Betrachtungsweise in reale Strukturen umsetzen lassen. Mit solchen 3D-gedruckten Strukturen besteht die Möglichkeit völlig neue optimierte Wärmespeichersysteme zu entwickeln, welche in Form von baupraktischen Applikationstechniken ihre Anwendung im Bausektor finden können.

Die DKK-Methode als indirektes Messverfahren zur Bestimmung der effektiven Wärmespeicherfähigkeit kann als Prototyp angesehen werden. Die prinzipielle Funktionalität des Verfahrens konnte in den Abschnitten 6 und 7 der Arbeit bewiesen werden. Im Zuge weiterer Forschungsaktivität ist eine Weiterentwicklung dieses Verfahrens vorgesehen. Die Prüfkörper der DKK-Methode beinhalten einen Temperatursensor (Sensor 1) im Kern der Kugel. Die Temperatur einer Klimakammer wird über die Robin-Randbedingung und einem Wärmeübergangskoeffizienten  $h$  berücksichtigt. Trotz Kalibrierung des  $h$ -Wertes kann dieser als ein schwer kontrollierbarer Parameter angesehen werden.

Zukünftig soll zusätzlich ein weiterer Sensor (Sensor 2) im Bereich der Kugeloberfläche, aber ohne Kontakt zum umgebenen Medium (Luft/Wasser), positioniert werden. Die radialen Positionen der Sensoren werden gemessen und sind demnach bekannt. Damit wird der Wärmeübergang als Randbedingung irrelevant. Die gemessene Temperatur des äußeren Sensor 2 kann direkt als Dirichlet-Randbedingung als fester Temperaturwert in Abhängigkeit der Zeit angesetzt werden. Die räumliche Diskretisierung des Kugelkörpers muss entsprechend angepasst werden. Der Ablauf der Methode bleibt hierdurch unberührt. Ferner soll die Methode auch in einem Wasserbad möglich werden, um eine zusätzlich verbesserte Wärmeübergangssituation zu schaffen, wodurch die Messzeit weiter verkürzt und homogenere Randbedingungen geschaffen werden können. Wird die Methode im Wasserbad durchgeführt, muss für eine wasserdichte Abdichtung der Kugeln gesorgt werden. Die Sensoren und Kabel werden zukünftig weiter verbessert, um Kabeleffekte nach Abschnitt 6.4.3 weiter zu reduzieren.

## Verzeichnisse / Anhang

### a) Literaturverzeichnis

- [1] A. S. 5.-2. ASHRAE, *Thermal environmental conditions for human occupancy*. Atlanta: American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, 2004.
- [2] U. Knaack(Hrsg.), E. A. B. Koenders(Hrsg.), E. Alexandrakis, D. Bewersdorff, I. Haake, S. Hickert und C. Mankel, *Bauphysik der Fassade: Prinzipien der Konstruktion*, Basel: Birkhäuser, 2018.
- [3] E. Commission, „Energy, Heating and cooling,“ [Online]. Available: [https://ec.europa.eu/energy/topics/energy-efficiency/heating-and-cooling\\_en?redir=1](https://ec.europa.eu/energy/topics/energy-efficiency/heating-and-cooling_en?redir=1). [Zugriff am 24 März 2020].
- [4] *Deutsches Institut für Normung DIN EN ISO 6946. Bauteile - Wärmedurchlasswiderstand und Wärmedurchgangskoeffizient - Berechnungsverfahren (ISO 6946:2017), Deutsche Fassung*, 2018.
- [5] E. Koenders und C. Mankel, „Wärmespeichergranulat aus rezyklierten Gesteinskörnungen“. Deutschland Patent DE 102016123739, 2016.
- [6] E. Koenders, C. Mankel und A. Caggiano, „Dynamische Kugelkalorimetrie (DKK)“. Patent N. 123-0069 AZ 2018/21, 2018.
- [7] H. D. Baehr und S. Kabelac, *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen; mit zahlreichen Tabellen sowie 76 Beispielen*, Berlin: Springer, 2006.
- [8] H. Herwig, *Wärmeübertragung A-Z. Systematische und ausführliche Erläuterungen wichtiger Größen und Konzepte*, Berlin: Springer, 2000.
- [9] D. Meschede(Hrsg.), *Gerthsen Physik*, 24. Auflage, Heidelberg: Springer, 2010.
- [10] W. M. Willems(Hrsg.) und K. Schild(Hrsg.), *Wärmeschutz. Grundlagen-Berechnung-Bewertung*, Wiesbaden: Springer Vieweg, 2013.

- [11] J. Achziger und H. Zehendner, Wärmedämmstoffe In: Bauphysik-Kalender 2001., Berlin: Ernst & Sohn Verlag, 2001.
- [12] K. Anderson, E. Panzhauser und J. e. a. Achziger, *Analysis, selection and statistical treatment of thermal properties of building materials for the preparation of harmonized design values. Submitted to the Directorate General DG XII of the European Commission*, 1999.
- [13] W. Cammerer, Wärme- und Kälteschutz im Bauwesen und in der Industrie, 5. Auflage., Berlin: Springer, 1995.
- [14] R. Parameshwaran, S. Kalaiselvam, S. Harikrishnan und A. Elayaperumal, „Sustainable thermal energy storage technologies for buildings: A review,“ *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012, 16, pp. 2394 - 2433, 2012.
- [15] M. Pomianowski, P. Heiselberg, R. L. Jensen, R. Cheng und Y. Zhang, „A new experimental method to determine specific heat capacity of inhomogeneous concrete material with incorporated microencapsulated-PCM,“ *Cem. Concr. Res.* 2014, 55, pp. 22 - 34, 2014.
- [16] H. Mehling und L. F. Cabeza, Heat and Cold Storage with PCM an up to Date Introduction into Basics and Applications, Berlin: Springer, 2008.
- [17] T. Ling und C. Poon, „Use of phase change materials for thermal energy storage in concrete: An overview,“ *Constr. Build. Mater.* 2013, 46, pp. 55 - 62, 2013.
- [18] M. Kenisarin und K. Mahkamov, „Passive thermal control in residential buildings using phase change materials,“ *Renewable and sustainable energy reviews*, 55, pp. 371 - 398, 2016.
- [19] P. Schossig, *Mikroverkapselte Phasenwechselmaterialien in Wandverbundsystemen*, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2005.
- [20] N. Ukrainczyk, S. Kurajica und J. Šipušić, „Thermophysical comparison of five commercial paraffin waxes as latent heat storage materials,“ *Chem. Biochem. Eng. Q.* 2010, 24, pp. 129 - 137, 2010.
- [21] S. Hiebler, *Kalorimetrische Methoden zur Bestimmung der Enthalpie von Latentwärmespeichermaterialien während des Phasenübergangs*, Dissertation, Technischen Universität München, 2006.
- [22] X. Zhang, Y. Fan, X. Tao und K. Yick, „Crystallization and prevention of supercooling of microencapsulated n-alkanes,“ *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, pp. 299 - 306, 2004.

- [23] B. He, V. Martin und F. Setterwall, „Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials,“ *Energy*, 29, pp. 1785 - 1804, 2004.
- [24] R. Nelson, W. Webb und J. Dixon, „First-Order Phase Transitions of Six Normal Paraffins at Elevated Pressures,“ *The Journal of Chemical Physics* 33 (6), pp. 1756 - 1764, 1960.
- [25] E. Kukova, „Phasenverhalten und Transporteigenschaften binärer Systeme aus hochviskosen Polyethylenglykolen und Kohlendioxid, Dissertation,“ 2003.
- [26] A. Sari und K. Kaygusuz , „Some fatty acids used for latent heat storage: Thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling,“ *Renewable Energy*, 28(6), pp. 939 - 948, 2003.
- [27] H. Mehling, P. Schossig und D. Kalz, „BINE Informationsdienst,“ 2009. [Online].Available: [http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Themen-Infos/I\\_2009/TI\\_0109\\_Internetx.pdf](http://www.bine.info/fileadmin/content/Publikationen/Themen-Infos/I_2009/TI_0109_Internetx.pdf). [Zugriff am 28 Oktober 2019].
- [28] *GERMAN INSTITUTE FOR QUALITY ASSURANCE AND CERTIFICATION E.V. RAL GZ 896. Phase Change Material*, 2013.
- [29] *VDI-Fachbereich Technische Gebäudeausrüstung: Richtlinie VDI 2164. PCM-Energiespeichersysteme in der Gebäudetechnik*, 2016.
- [30] P. Mehta, „Greening of the concrete industry for sustainable development,“ *Concrete international*, 24(7), pp. 23 - 28, 2002.
- [31] J. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort und D. a. G. E. Sorrentino, „Sustainable development and climate change initiatives,“ *Cement and concrete research*, 38(2), pp. 115 - 127, 2008.
- [32] J. Barros, L. Ferrara und E. Martinelli (Eds.), *Recent Advances on Green Concrete for Structural Purposes: The contribution of the EU-FP7 Project EnCoRe*, Springer, 2017.
- [33] R. M. Senthamarai und P. D. Manoharan, „Concrete with ceramic waste aggregate,“ *Cement and Concrete Composites*, 27(9-10), pp. 910 - 913, 2005.
- [34] V. Malhotra, „Making concrete "greener" with fly ash,“ *Concrete international*, 21(5), pp. 61 - 66, 1999.

- [35] N. Soares, J. J. Costa, A. R. Gaspar und P. Santos, „Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings energy efficiency,” *Energy and buildings*, 59, pp. 82 - 103, 2013.
- [36] E. Osterman, V. V. Tyagi, V. Butala und N. Rahim, „Review of PCM based cooling technologies for buildings,” *Energy and Buildings*, 49, pp. 37 - 49, 2012.
- [37] A. Sharma, V. Tyagi, C. Chen und D. Buddhi, „Review on thermal energy storage with phase change materials and applications,” *Renewable and Sustainable energy reviews*, 13(2), pp. 318 - 345, 2009.
- [38] V. D. Cao, S. Pilehvar, C. Salas-Bringas, A. M. Szczotok, T. Q. Bui, M. Carmona und A. Kjøniksen, „Thermal performance and numerical simulation of geopolymer concrete containing different types of thermoregulating materials for passive,” *building applications. Energy and Buildings*, 2018.
- [39] V. D. Cao, S. Pilehvar, C. Salas-Bringas, A. M. Szczotok, T. Q. Bui, M. Carmona und A. Kjøniksen, „Influence of microcapsule size and shell polarity on thermal and mechanical properties of thermoregulating geopolymer concrete for passive building applications,” *Energy Conversion and Management*, 164, pp. 198 - 209, 2018.
- [40] M. Aguayo, S. Das, A. Maroli, N. Kabay, J. C. Mertens, S. D. Rajan und N. Neithalath, „The influence of microencapsulated phase change material (PCM) characteristics on the microstructure and strength of cementitious composites: Experiments and finite element simulations,” *Cement and Concrete Composites*, 73, pp. 29 - 41, 2016.
- [41] B. Šavija, H. Zhang und E. Schlangen, „Influence of microencapsulated phase change material (PCM) addition on (micro) mechanical properties of cement paste,” *Materials*, 10(8), p. 863, 2017.
- [42] V. Tyagi, S. Kaushik, S. Tyagi und T. Akiyam, „Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings: a review,” *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(2), pp. 1373 - 1391, 2011.
- [43] A. Sarı, A. Bicer, A. Karaipekli und F. A. Al-Sulaiman, „Preparation, characterization and thermal regulation performance of cement based-composite phase change material,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 174, pp. 523 - 529, 2018.

- [44] Y. Wang, J. Kuckelkorn, F. Y. Zhao, H. Spliethoff und W. Lang, „A state of art of review on interactions between energy performance and indoor environment quality in Passive House buildings,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, pp. 1303 - 1319, 2017.
- [45] B. Zalba, J. Marín, L. Cabeza und H. Mehling, „Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications,“ *Applied thermal engineering*, 23(3), pp. 251 - 283, 2003.
- [46] Z. Dakhli, K. Chaffar und Z. Lafhaj, „The Effect of Phase Change Materials on the Physical, Thermal and Mechanical Properties of Cement,“ *MDPI*, 2019.
- [47] B. Xu und Z. Li, „Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage,“ *Applied Energy*, 105 (2013), pp. 229 - 237.
- [48] B. Xu und Z. Li, „Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement-based composites,“ *Energy*, 72 (2014), pp. 371 - 380.
- [49] S. Ramakrishnan, J. Sanjayan, X. Wang, M. Alam und J. Wilson, „A novel paraffin/expanded perlite composite phase change material for prevention of PCM leakage in cementitious composites,“ *Applied Energy*, 157 (2015), pp. 85 - 94.
- [50] J. Mazo, M. Delgado, C. Peñalosa, P. Dolado, I. Miranda, A. Lázaro, J. M. Marín und B. Zalba, „Evaluation of the suitability of different calorimetric methods to determine the enthalpy-temperature curve of granular PCM composites,“ *Applied Thermal Engineering* 125, pp. 306 - 316, 2017.
- [51] C. Mankel, A. Caggiano und E. Koenders, „Thermal energy storage characterization of cementitious composites made with Recycled Brick Aggregates containing PCM,“ *Energy and Buildings*, 109395, 2019.
- [52] C. Castellón, E. Günther, H. Mehling, S. Hiebler und L. F. Cabeza, „Determination of the enthalpy of PCM as a function of temperature using a heat-flux DSC—A study of different measurement procedures and their accuracy,“ *International Journal of Energy Research*, 32(13), pp. 1258 - 1265, 2008.
- [53] X. Jin, X. Xu, X. Zhang und Y. Yin, „Determination of the PCM melting temperature range using DSC,“ *Thermochimica acta*, 595, pp. 17 - 21, 2014.

- [54] C. Barreneche, A. Solé, L. Miró, I. Martorell, A. I. Fernández und L. F. Cabeza, „Study on differential scanning calorimetry analysis with two operation modes and organic and inorganic phase change material (PCM),“ *Thermochimica Acta*, 553, pp. 23 - 26, 2013.
- [55] S. Gschwander, T. Haussmann, G. Hagelstein, C. Barreneche, G. Ferrer, L. Cabeza und P. Hennemann, „Standardization of PCM characterization via DSC,“ *In Proceedings of SHC 2015 International Conference on Solar Heating and Cooling for Buildings and Industrie*, pp. 2 - 4, Dezember 2015.
- [56] S. Gschwander, T. Haussmann, G. Hagelstein, A. Sole, G. Diarce, W. Hohenauer, D. Langer, C. Rathgeber, P. Hennemann, A. Lazaro und H. Mehling, *Standard to determine the heat storage capacity of PCM using hf-DSC with constant heating/cooling rate (dynamic mode). A technical report of subtask A2.1 of IEA-SHC 42 / ECES Annex 29.*, 2015.
- [57] G. Feng, K. Huang, H. Xie, H. Li, X. Liu, S. Liu und C. Cao, „DSC test error of phase change material (PCM) and its influence on the simulation of the PCM floor,“ *Renewable Energy* 87, pp. 1148 - 1153, 2016.
- [58] Z. Yinping und J. Yi, „A simple method, the-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials,“ *Measurement Science and Technology* 10(3), p. 201, 1999.
- [59] P. Tan, M. Brütting, S. Vidi, H. P. Ebert, P. Johansson und A. S. Kalagasidis, „Characterizing phase change materials using the T-History method: On the factors influencing the accuracy and precision of the enthalpy-temperature curve.,“ *Thermochimica Acta*, 666, pp. 212 - 228, 2018.
- [60] G. Buttitta, G. Serale und Y. Cascone, „Enthalpy-temperature evaluation of slurry phase change materials with T-history method,“ *Energy Procedia*, 78,, pp. 1877 - 1882, 2015.
- [61] H. Badenhorst und L. F. Cabeza , „Critical analysis of the T-history method: A fundamental approach,“ *Thermochimica Acta*, 650, pp. 95 - 105, 2017.
- [62] H. Hong, S. K. Kim und Y. S. Kim, „Accuracy improvement of T-history method for measuring heat of fusion of various materials,“ *International Journal of Refrigeration*, 27(4), pp. 360 - 366, 2004.
- [63] S. B. Stanković und P. A. Kyriacou, „Improved measurement technique for the characterization of organic and inorganic phase change materials using the T-history method,“ *Applied energy*, 109, pp. 433 - 440, 2013.

- [64] P. Tan, M. Brütting, S. Vidi, H. P. Ebert, P. Johansson, H. Jansson, und A. S. Kalagasidis, „(2017). Correction of the enthalpy-temperature curve of phase change materials obtained from the T-History method based on a transient heat conduction model,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 105, pp. 573 - 588.
- [65] C. Rathgeber, L. Miró, L. F. Cabeza und S. Hiebler, „(Measurement of enthalpy curves of phase change materials via DSC and T-History: When are both methods needed to estimate the behaviour of the bulk material in applications?,“ *Thermochimica Acta*, 596, pp. 79 - 88, 2014.
- [66] A. Solé, L. Miró, C. Barreneche, I. Martorell und L. F. Cabeza, „Review of the T-history method to determine thermophysical properties of phase change materials (PCM),“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, pp. 425 - 436, 2013.
- [67] J. Stefan, „Über die Theorie der Eisbildung, insbesondere über die Eisbildung im Polarmeere,“ *Akad. Mat. Naturw.*, 98(11a), pp. 965-983, 1889.
- [68] A. Caggiano, C. Mankel und E. Koenders, „Reviewing theoretical and numerical models for PCM-embedded cementitious composites,“ *Buildings*, 2019.
- [69] H. Carslaw und J. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, 2nd ed., Oxford, UK: Oxford Science Publications, 1988.
- [70] J. Crank, *Free and Moving Boundary Problems*, Oxford, UK: Oxford University Press, 1984.
- [71] P. Lamberg, „Approximate analytical model for two-phase solidification problem in a finned phase-change material storage,“ *Applied Energy*, 77(2), pp. 131-152, 2004.
- [72] P. Lamberg und K. Siren, „Analytical model for melting in a semi-infinite PCM storage with an internal fin,“ *Heat and Mass Transfer*, 39(2), pp. 167-176, 2003.
- [73] V. Voller, . J. Swenson und C. Paola, „An analytical solution for a Stefan problem with variable latent heat,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(24), pp. 5387-5390, 2004.
- [74] D. Mazzeo und G. Oliveti, „Parametric study and approximation of the exact analytical solution of the Stefan problem in a finite PCM layer in a



- steady periodic regime.,“ *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 84, pp. 49-65, 2017.
- [75] B. Heydari und F. Talati, „Numerical solution of heat transfer process in PCM storage using Tau method,“ *Mathematical Problems in Engineering* 805641, 2015.
  - [76] V. Alexiades, Mathematical modeling of melting and freezing processes, Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1992.
  - [77] P. Mirzaei und F. Haghighat, „Modeling of phase change materials for applications in whole building simulation,“ *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(7), pp. 5355-5362, 2012.
  - [78] V. Voller und C. Prakash, „A fixed grid numerical modelling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 30(8), pp. 1709-1719, 1987.
  - [79] V. Voller, M. Cross und N. Markatos, „Voller, V. R., Cross, M., & Markatos, N. C. An enthalpy method for convection/diffusion phase change,“ *International journal for numerical methods in engineering*, 24(1), pp. 271-284, 1987.
  - [80] M. Koller, H. Walter und M. Hameter, „Transient Numerical Simulation of the Melting and Solidification Behavior of NaNO<sub>3</sub> Using a Wire Matrix for Enhancing the Heat Transfer,“ *Energies*, 9(3), p. 205, 2016.
  - [81] L. Solomon, A. Elmozughi, A. Oztekin und S. Neti, „Effect of internal void placement on the heat transfer performance-Encapsulated phase change material for energy storage,“ *Renewable Energy*, 78, pp. 438-447, 2015.
  - [82] F. Souayfane, F. Fardoun und P. Biwole, „Different mathematical models of convection during phase change.,“ in *In Renewable Energies for Developing Countries (REDEC)*, 2016 3rd International Conference on (pp. 1-8). IEEE, 2016.
  - [83] A. Sciacovelli, F. Colella und V. Verda, „Melting of PCM in a thermal energy storage unit: Numerical investigation and effect of nanoparticle enhancement,“ *International Journal of Energy Research*, 37(13), pp. 1610-1623, 2013.
  - [84] C. Beckermann, H. Diepers, I. Steinbach, A. Karma und X. Tong, „Modeling melt convection in phase-field simulations of solidification,“ *Journal of Computational Physics*, 154(2), pp. 468-496, 1999.

- [85] E. Alawadhi, „Phase change process with free convection in a circular enclosure: numerical simulations,“ *Computers & fluids*, 33(10), pp. 1335-1348, 2004.
- [86] E. Alawadhi, „Thermal analysis of a pipe insulation with a phase change material: Material selection and sizing,“ *Heat Transfer Engineering*, 29(7), pp. 624-631, 2008.
- [87] N. Eyres, D. Hartree, J. Ingham, R. Jackson, R. Sarjant und J. Wagstaff, „The calculation of variable heat flow in solids. Philosophical Transactions of the Royal Society of London,“ *Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 240(813), pp. 1-57, 1946.
- [88] P. Price und M. Slack, „The effect of latent heat on numerical solutions of the heat flow equation,“ *British Journal of Applied Physics*, 5(8), p. 285, 1954.
- [89] V. Voller und M. Cross, „Accurate solutions of moving boundary problems using the enthalpy method,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 24(3), pp. 545-556, 1981.
- [90] D. Lynch und K. O'Neill, „Continuously deforming finite elements for the solution of parabolic problems, with and without phase change,“ *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 17(1), pp. 81-96, 1981.
- [91] D. Lynch, „Unified approach to simulation on deforming elements with application to phase change problems,“ *Journal of Computational Physics*, 47(3), pp. 387-411, 1982.
- [92] H. Udaykumar, R. Mittal und W. Shyy, „Computation of solid-liquid phase fronts in the sharp interface limit on fixed grids,“ *Journal of computational physics*, 153(2), pp. 535-574, 1999.
- [93] V. Voller, „An implicit enthalpy solution for phase change problems: With application to a binary alloy solidification,“ *Appl. Math. Model*, 11, pp. 110-116, 1987.
- [94] V. Voller, C. Swaminathan und B. Thomas, „Fixed grid techniques for phase change problems: A review,“ *Int. J. Numer. Methods Eng.*, 30, pp. 875-898, 1990.
- [95] C. Swaminathan und V. Voller, „On the enthalpy method,“ *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow*, 3, pp. 233-244, 1993.

- [96] R. McAdie, J. Cross, R. Lewis und D. Gethin, „A finite element enthalpy technique for solving coupled nonlinear heat conduction/mass diffusion problems with phase change.,“ *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow*, 5, pp. 907-921, 1995.
- [97] M. Costa, D. Buddhi und A. Oliva, „Numerical simulation of a latent heat thermal energy storage system with enhanced heat conduction.,“ *Energy Convers. Manag.*, 39, pp. 319-330, 1998.
- [98] B. Zivkovic und I. Fujii, „An analysis of isothermal phase change of phase change material within rectangular and cylindrical containers.,“ *Sol. Energy*, 70, pp. 51-61, 2001.
- [99] M. Bhattacharya, T. Basak und K. Ayappa, „A fixed-grid finite element based enthalpy formulation for generalized phase change problems: Role of superficial mushy region.,“ *Int. J. Heat Mass Transf.*, 45, pp. 4881-4898, 2002.
- [100] B. Nedjar, „An enthalpy-based finite element method for nonlinear heat problems involving phase change.,“ *Comput. Struct.*, 80, pp. 9-21, 2002.
- [101] P. Silva, L. Goncalves und L. Pires, „Transient behaviour of a latent-heat thermal-energy store: Numerical and experimental studies.,“ *Appl. Energy*, 73, pp. 83-98, 2002.
- [102] A. Esen und S. Kutluay, „A numerical solution of the Stefan problem with a Neumann-type boundary condition by enthalpy method. Appl.,“ *Math. Comput.*, 148, pp. 321-329, 2004.
- [103] P. Lamberg, R. Lehtiniemi und A. Henell, „Numerical and experimental investigation of melting and freezing processes in phase change material storage.,“ *Int. J. Therm. Sci.*, 43, pp. 277-287, 2004.
- [104] N. Vyshak und G. Jilani, „Numerical analysis of latent heat thermal energy storage system.,“ *Energy Convers. Manag.*, 48, pp. 2161-2168, 2007.
- [105] M. Izquierdo-Barrientos, J. Belmonte, D. Rodríguez-Sánchez, A. Molina und J. Almendros-Ibáñez, „A numerical study of external building walls containing phase change materials (PCM).,“ *Appl. Therm. Eng.*, 47, pp. 73-85, 2012.
- [106] X. Kong, S. Lu, Y. Li, J. Huang und S. Liu, „Numerical study on the thermal performance of building wall and roof incorporating phase change material panel for passive cooling application.,“ *Energy Build.*, 81, pp. 404-415, 2014.

- [107] D. Li, Y. Zheng, C. Liu und G. Wu, „Numerical analysis on thermal performance of roof contained PCM of a single residential building.,“ *Energy Convers. Manag.*, 100, pp. 147-156, 2015.
- [108] A. Kumar, S. Kumar, V. Katiyar und S. Telles , „Phase change heat transfer during cryosurgery of lung cancer using hyperbolic heat conduction model.,“ *Comput. Biol. Med.*, 84, pp. 20-29, 2017.
- [109] J. Lopez, F. Kuznik, D. Baillis und J. Virgone, „Numerical modeling and experimental validation of a PCM to air heat exchanger.,“ *Energy Build.*, 64, pp. 415-422, 2013.
- [110] *Deutsches Institut für Normung DIN EN 197-1. Zement-Teil 1:Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung*, 2011.
- [111] „Poroton "Das spricht für POROTON",“ [Online]. Available: <https://poroton.org/bauherren/vorteile>. [Zugriff am 28 Februar 2020].
- [112] *Deutsches Institut für Normung DIN EN 933-1.Prüfverfahren für geometrische Eigenschaften von Gesteinskörnungen - Teil 1: Bestimmung der Korngrößenverteilung - Siebverfahren, Deutsche Fassung*, 2012.
- [113] RUBITHERM®, RT, *Datenblatt RT25HC*, 09/2018.
- [114] *Deutsches Institut für Normung DIN EN 196-1.Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung.*, 2016.
- [115] D. Snoeck, B. Priem, P. Dubruel und N. De Belie, „Encapsulated Phase-Change Materials as additives in cementious materials to promote thermal comfort in concrete constructions.,“ *Materials and Structures*, 49, pp. 171-180, 2016.
- [116] A. Müller, „An X-Ray Investigation of Normal Paraffins near their Melting Points,“ *Proceedings of The Royal Society A 138(836)*, pp. 514-530, 1932.
- [117] C. Mankel, A. Caggiano, N. Ukrainczyk und E. A. B. Koenders, „Thermal energy storage characterization of cement-based systems containing microencapsulated-PCMs,“ *Construction and Building Materials*, 199, pp. 307-320, 2019.
- [118] J. F. Wang, J. K. Carson und M. F. North, „A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials,“ *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 49, pp. 3075-3083, 2006.

- [119] A. Eddhahak-Ouni, S. Drissi, J. Colin, J. Neji und S. Care, „Experimental and multi-scale analysis of the thermal properties of Portland cement concretes embedded with microencapsulated Phase Change Materials (PCMs),“ *Applied Thermal Engineering*, 64, pp. 32-39, 2014.
- [120] C. Mankel, A. Caggiano, A. König, D. Said Schicchi, M. Nazari Sam und E. Koenders, „Modelling the Thermal Energy Storage of Cementitious Mortars Made with PCM-Recycled Brick Aggregates,“ *Materials* 13(5):1064, 2020..
- [121] G. Xanthopoulos , S. Yanniotis und A. Boudouvis , „Numerical simulation of variable water diffusivity during drying period of peeled and unpeeled tomato,“ *J Food Sci*, 77(10), p. E287-96, 2012.
- [122] A. N. Ford Versypt und R. D. Braatz, „Analysis of finite difference discretization schemes for diffusion in spheres with variable diffusivity,“ . *Computers and Chemical Engineering*, 71, pp. 241-252, 2014.
- [123] „Bundesamtes für Bauwesen und Raumordnung,“ November 2019. [Online].Available:  
[https://www.bbsr.bund.de/BBSR/DE/FP/ZB/Auftragsforschung/5EnergieKlimaBauen/2013/testreferenzjahre/try-projektbericht.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=3](https://www.bbsr.bund.de/BBSR/DE/FP/ZB/Auftragsforschung/5EnergieKlimaBauen/2013/testreferenzjahre/try-projektbericht.pdf?__blob=publicationFile&v=3). [Zugriff am 13. November 2019].
- [124] *Deutsches Institut für Normung DIN 51007. Thermische Analyse (TA) – Differenz-Thermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) – Allgemeine Grundlagen; Deutsche Fassung*, 2019.
- [125] „Arduino, Getting Started with Arduino products,“ [Online]. Available: <https://www.arduino.cc/en/Guide/HomePage>. [Zugriff am 26 Februar 2020].
- [126] V. Fachinotti, A. Ciarbonetti, I. Peralta und I. Rintoul, „Optimization-based design of easy-to-make devices for heat flux manipulation,“ *International Journal of Thermal Sciences* 128, pp. 38 - 48, 2018.
- [127] M. Zukowski, „Mathematical modeling and numerical simulation of a short term thermal energy storage system using phase change material for heating applications,“ *Energy Conversion and Management*, 48(1), pp. 155 - 165.
- [128] A. M. Thiele, G. Sant und L. Pilon, „Diurnal thermal analysis of microencapsulated PCM-concrete composite walls,“ *Energy Conversion and Management*, 93, pp. 215 - 227, 2015.

- [129] A. M. Thiele, Z. Wei, G. Falzone, B. A. Young, N. Neithalath, G. Sant und L. Pilon, „Figure of merit for the thermal performance of cementitious composites containing phase change materials,” *Cement and Concrete Composites*, 65, pp. 214 - 226, 2016.
- [130] P. Tittlein, S. Gibout, E. Franquet, K. Johannes, L. Zalewski, F. Kuznik und D. David, „Simulation of the thermal and energy behaviour of a composite material containing encapsulated-PCM: Influence of the thermodynamical modelling,” *Applied Energy*, 140, pp. 269 - 274, 2015.
- [131] M. Kheradmand, M. Azenha, J. L. de Aguiar und J. Castro-Gomes, „Experimental and numerical studies of hybrid PCM embedded in plastering mortar for enhanced thermal behaviour of buildings,” *Energy*, 94, pp. 250 - 261, 2016.
- [132] C. Yao, X. Kong, Y. Li, Y. Du und C. Qi, „Numerical and experimental research of cold storage for a novel expanded perlite-based shape-stabilized phase change material wallboard used in building,” *Energy Conversion and Management*, 155, pp. 20 - 31, 2018.
- [133] B. A. Young, G. Falzone, Z. Wei, G. Sant und L. Pilon, „Reduced-scale experiments to evaluate performance of composite building envelopes containing phase change materials,” *Construction and Building Materials*, 162, pp. 584 - 595, 2018.
- [134] S. P. Singh und V. Bhat, „Performance evaluation of dual phase change material gypsum board for the reduction of temperature swings in a building prototype in composite climate,” *Energy and Buildings*, 159, pp. 191 - 200, 2018.
- [135] C. Han und X. B. Yu, „An innovative energy pile technology to expand the viability of geothermal bridge deck snow melting for different United States regions: Computational assisted feasibility analyses,” *Renewable Energy*, 123, pp. 417 - 427, 2018.
- [136] S. Drissi, A. Eddhahak, S. Caré und J. Neji, „Thermal analysis by DSC of Phase Change Materials, study of the damage effect,” *Journal of Building Engineering*, 1, pp. 13 - 19, 2015.

## b) Anhang

A1 Ansätze zur Methode der scheinbaren Wärmekapazität (engl. Apparent Calorific Capacity Method, ACCM) vgl. [68].

Tabelle 29: Ansätze zur Methode der scheinbaren Wärmekapazität vgl. [65].

Autoren	Apparent Heat Capacity → $C_{eff}$
Zukowski (2007) [127]	$C_{eff} = C_{p,p} = f(T_p)$ tabular data and interpolated with cubic spline function method
Mankel et al. (2019) [117]	Tabular data from DSC tests
Thiele et al. (2015) (for composite applications: i.e., cementitious ones) [128], [129]	$(\rho C)_{eff}(T) = \begin{cases} (\rho C)_{eff,S} & T \leq T_m - \Delta T \\ (\rho C)_{eff,S} + \phi_c \frac{L}{2\Delta T} & T_m - \Delta T < T \leq T_m + \Delta T \\ (\rho C)_{eff,L} & T > T_m + \Delta T \end{cases}$ $(\rho C)_{eff,S} = \underbrace{\phi_c (\rho C)_{c,S}}_{\text{composite}} + \underbrace{\phi_s (\rho C)_s}_{\text{core of the MPCM}} + \underbrace{(1 - \phi_c - \phi_s)(\rho C)_m}_{\text{shell of the MPCM}} \quad \text{concrete matrix}$ $\phi_c \text{ volume fraction of MPCM core}$ $\phi_s \text{ volume fraction of MPCM shell} \quad \phi_c + \phi_s + \phi_m = 1$ $\phi_m \text{ volume fraction of concrete matrix}$ $(\rho C)_{eff,L} = (\rho C)_{eff,S}$
Tittlein et al. (2015) [130] Kheradmand et al. (2016) [131] (for composite applications: i.e., cementitious ones)	$C_{eff} = X_{mort} \cdot C_{mort} + X_{PCM} \cdot C_{PCM} \quad C_{mort} = \text{constant}$ $\text{being } X_{mort} \text{ and } X_{PCM} \text{ mass fractions} \quad C_{PCM} = f(T)$

<p>Yao et al. (2018) [132]</p>	$C_{eff} = \begin{cases} \frac{C_s + C_L}{2} & T \leq T_m - \Delta T_1 \\ \frac{L}{2\Delta T_1} + \frac{C_s + C_L}{2} & T_m - \Delta T_1 < T \leq T_m + \Delta T_1 \\ \frac{C_s + C_L}{2} & T > T_m + \Delta T_1 \end{cases} \quad \text{melting}$ $C_{eff} = \begin{cases} \frac{C_s + C_L}{2} & T \leq T_s - \Delta T_2 \\ -\frac{L_2}{2\Delta T_2} + \frac{C_s + C_L}{2} & T_s - \Delta T_2 < T \leq T_s + \Delta T_2 \\ \frac{C_s + C_L}{2} & T > T_s + \Delta T_2 \end{cases} \quad \text{solidification}$
<p>Young et al. (2018) [133]</p>	$\frac{(\rho C)_{eff}(T)}{(\rho C)_{eff,s}} = \begin{cases} 1 & T \leq T_m - \frac{\Delta T}{2} \\ 1 + \phi_{c+s} \frac{L^*}{\Delta T} & T_m - \frac{\Delta T}{2} < T \leq T_m + \frac{\Delta T}{2} \\ 1 & T > T_m + \frac{\Delta T}{2} \end{cases}$ <p style="text-align: center;"><math>L^*</math> = dimensionless latent heat of fusion</p>
<p>Singh and Bhat (2018) [134]</p>	$C_{eff} = \begin{cases} C_s + C_{p,max} \cdot e^{\left(\frac{-(T_m - T)^2}{2W^2}\right)} & T \leq T_m \\ C_L + C_{p,max} \cdot e^{\left(\frac{-(T_m - T)^2}{2W^2}\right)} & T > T_m \end{cases}$
<p>Han et al. (2018) [135]</p>	$(\rho C)_{eff}^{composite} = \underbrace{\phi_{ph1}(T)}_{\text{phase 1}} \rho_{ph1} C_{ph1} + \underbrace{(1 - \phi_{ph2}(T))}_{\text{phase 2}} \rho_{ph2} C_{ph2} + \underbrace{\rho L \frac{\partial \alpha_m}{\partial T}}_{\text{latent part}}$ <p style="text-align: center;"><math>\alpha_m</math> = smooth transition function</p>



## A2 Mechanische Eigenschaften der Baustoffsysteme

### A2.1 Biegezugfestigkeit

Die Ermittlung der Biegezugfestigkeiten erfolgte nach [114]. Aus Abbildung 113 und Abbildung 114 ist zu erkennen, dass die Zugabe von PCM als allgemeiner Trend zu einer Verringerung der Biegezugfestigkeiten der betrachteten Baustoffsysteme führt. Bei dem System PCM-Leim wurde die am dominanteste Festigkeitsabnahme bei den hoch festen Systemen mit einem  $w/z$ -Wert von 0,3 gemessen. Die Zugabe von 10 Vol.-% und 20 Vol.-% MPCM verringert die mittleren Biegezugfestigkeiten um 37,53 % und 54,85 %. Die Zementsteine mit  $w/z = 0,45$  zeigten den gleichen Trend, jedoch mit einer geringeren Ausprägung. Hierbei wurde bei einer Zugabe von 10 Vol.-% MPCM eine Reduktion von 17,18% im Vergleich zur Referenzmischung gemessen, während bei einer Zugabe von 20 Vol.-%-MPCM keine wesentlichen Auswirkungen festgestellt werden konnten. Hierbei ist zu erwähnen, dass es sich um reine Bindemittelsysteme handelt. Das ausgeprägte Schwindverhalten während des Trocknungsprozesses führte verstärkt zu Rissen in den Probekörpern, welche sich in Häufigkeit und Risttiefe untereinander deutlich unterschieden [117]. Dies äußert sich auch in den in Abbildung 113 dargestellten Abweichungen zum Mittelwert. Entsprechend sind die Werte relativ zu betrachten und sollten in weiteren Untersuchungen in Form von Mörtelmischungen mit geringer ausgeprägtem Schwindverhalten verifiziert werden. Dennoch folgen die Ergebnisse im Trend den in der Literatur angegebenen Werten (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Die Ergebnisse der PCM-RZB-Mörtel zeigen, dass die Integration von PCM in den offenen Porenraum von RZBs als allgemeiner Trend zu einer geringen Reduzierung der Biegezugfestigkeit führt. Grundsätzlich ist zu beobachten, dass ein höherer Füllgrad von PCM auch zu einer größeren Reduktion der Biegezugfestigkeit führt, wobei die relative Festigkeitsabnahme auf einem geringeren Niveau ist, als bei den PCM-Leim Systemen. Die größte Festigkeitsabnahme wurde bei den PCM-RZB-Mörteln mit M-SZB-80 gemessen. Die PCM-RZB-Mörtel mit einem Füllgrad von 65 Vol.-% und 80 Vol.-% führen zu einer Reduktion von 20% für M-SZB-65 und 25% für M-SZB-80 im Vergleich zu den mittleren Referenzbiegezugfestigkeiten. Die PCM-RZB-Mörtel mit PZB zeigen den gleichen Trend, jedoch deutlich geringer ausgeprägt. Es wurden Biegefestigkeitsreduzierungen von nur 2% für M-PZB-65 und 11% für M-PZB-80 gemessen.

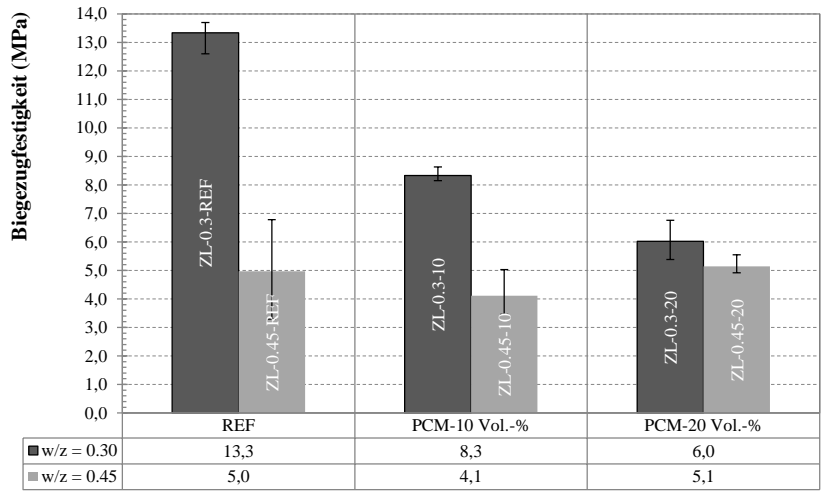


Abbildung 113: Biegezugfestigkeiten der PCM-Leime mit und ohne PCM vgl. [117].

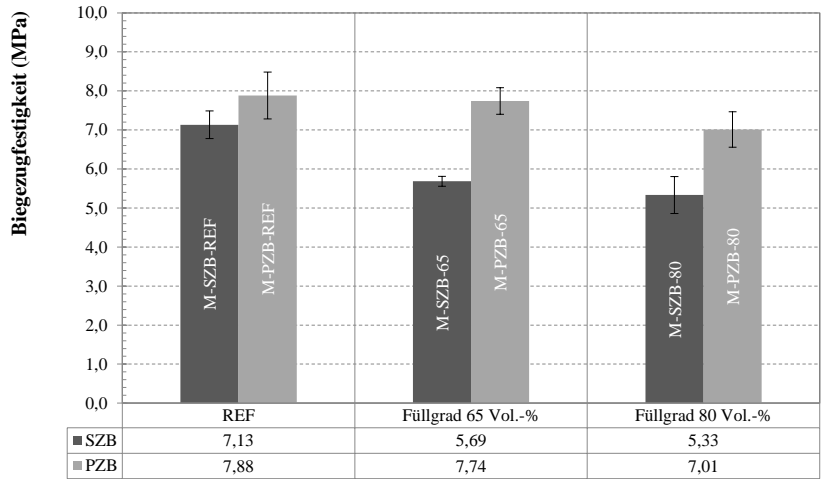


Abbildung 114: Biegezugfestigkeiten der PCM-RZB-Mörtel mit und ohne PCM vgl. [51].

## A2.2 Druckfestigkeit

Die Druckversuche nach [114] wurden mit den halben Prismen durchgeführt, die aus den gebrochenen Proben der zuvor getesteten Dreipunkt-Biegezugversuche gewonnen wurden. Die Ergebnisse der Druckversuche der PCM-Leim Systeme sind viel konsistenter, als die der Biegezugversuche. Dies äußert sich in einer sehr geringen Streuung. Im Trend zeigen die Druckfestigkeitsprüfungen eine starke Abnahme der Festigkeit mit zunehmendem MPCM-Volumenanteil und höherem w/z-Wert. Abbildung 115 kann entnommen werden, dass die Druckfestigkeit der Mischungen mit 10 Vol.-% MPCM zwischen 10% und 20 % im Vergleich zur jeweiligen Referenzmischung abnimmt, während eine wesentlich größere Abnahme (zwischen 35 % und 45 %) auftritt, wenn 20 Vol.-% der MPCM hinzugefügt werden [117]. Wie bereits bestätigt und auch in verfügbaren Studien in der Literatur zu zementbasierten Verbundwerkstoffen (vgl. Abschnitt 2.2.3) nachgewiesen wurde, sind die reduzierten mechanischen Eigenschaften von MPCM-basierten Systemen hauptsächlich auf die geringe Festigkeit der MPCM-Mikrokapseln zurückzuführen, insbesondere unter versagenskontrollierten Bedingungen, wie sie unter Druckspannungszuständen auftreten. Daher führt ein höherer Anteil an MPCM zu einer größeren Reduktion der mechanischen Eigenschaften. Darüber hinaus könnten auch mögliche Schäden an den Mikrokapseln während des Mischens aufgetreten sein, die eine Leckage und eine anschließende Zersetzung der umgebenden Matrix verursacht haben [136]. Letzteres könnte einer der Gründe für die Erklärung der beobachteten Streuung zwischen den verschiedenen Mischungen sein [117].

Wie bei den Biegezugversuchen zeigen die Druckfestigkeitsversuche der PCM-RZB-Mörtel in Abbildung 116 keinen signifikanten Festigkeitsverlust mit zunehmendem Füllgrad der PCM im Vergleich zu den PCM-Leim Systemen. Die Druckfestigkeiten reduzieren sich zwischen 23% und 27% bei den Mischungen mit SZB, während bei dem Einsatz von PZB eine noch geringere Reduzierung beobachtet wird (zwischen 13% und 19%). Darüber hinaus stellt sich im Allgemeinen heraus, dass ein zunehmender Füllgrad von PCM zu einer abnehmenden Festigkeit sowohl bei den SZB- als auch bei den PZB -Mörteln führt [51]. Die leicht verminderten Biege- und Druckfestigkeiten der PCM-RZB-Systeme mit PCM ist vermutlich auf die Kontaktzone zwischen mit Paraffinwachs befüllten PCM-RZBs und Zementsteinmatrix zurückzuführen. Abbildung 117 zeigt REM-Analysen der M-SZB-80- und M-SZB-REF Mischungen. In Abbildung 117 (a) kann tatsächlich beobachtet werden, dass die PCM-RZBs die Bindung zwischen den Zuschlagstoffen und dem umgebenden Zementstein stark beeinflussen. Es ist eine erhöhte Porosität und eine teilweise fast vollständige Entbindung der Kontaktzone festzustellen. Diese Bereiche schwächen den inneren Verbund des zementgebundenen Mörtelsystems deutlich und reduzieren entsprechend die mechanischen Eigenschaften. Im Gegensatz zur M-SZB-80 Probe zeigt die M-SZB-REF Probe eine gute Kontaktzonenausbildung zwischen den RZBs und der Zementsteinmatrix (siehe Abbildung 117 (b)) [51].

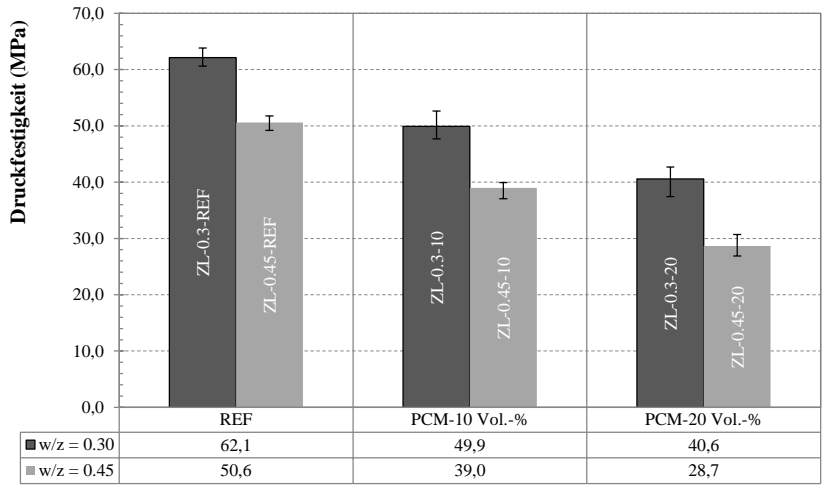


Abbildung 115: Druckfestigkeiten der PCM-Leime mit und ohne PCM, vgl. [117].

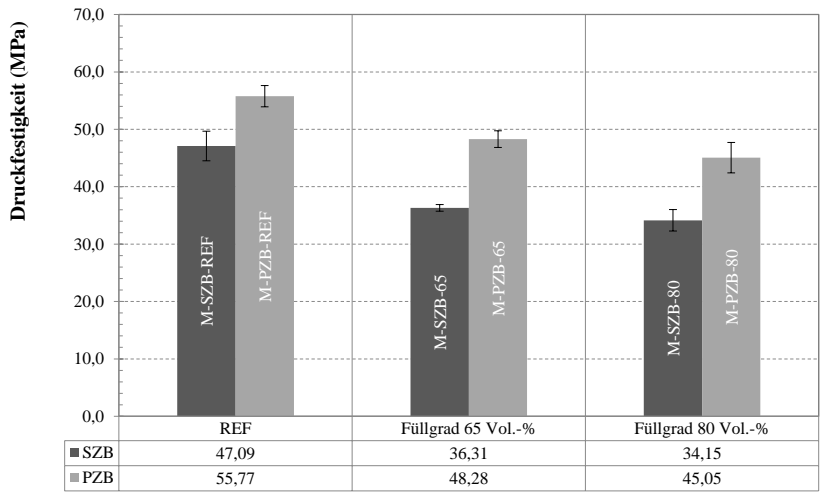


Abbildung 116: Druckfestigkeiten der PCM-RZB-Mörtel mit und ohne PCM, vgl. [51].

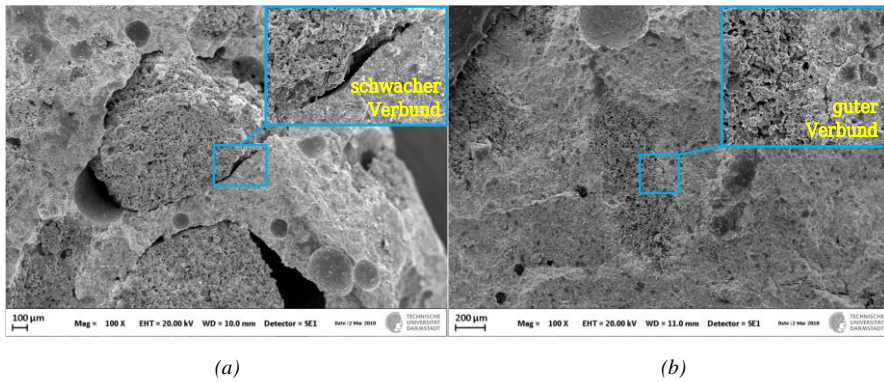


Abbildung 117: Rasterelektronenmikroskopie der Kontaktzonen zwischen Zementsteinmatrix und Gesteinskorn der PCM-RZB-Mörtel für die Mischung M-SZB-80 (a) und M-SZB-REF (b), vgl. [51].

## A3 Vergleich der Temperaturverläufe aus Abschnitt 5.4.2

## A3.1 Vergleich der Temperaturverläufe für das Heizen.

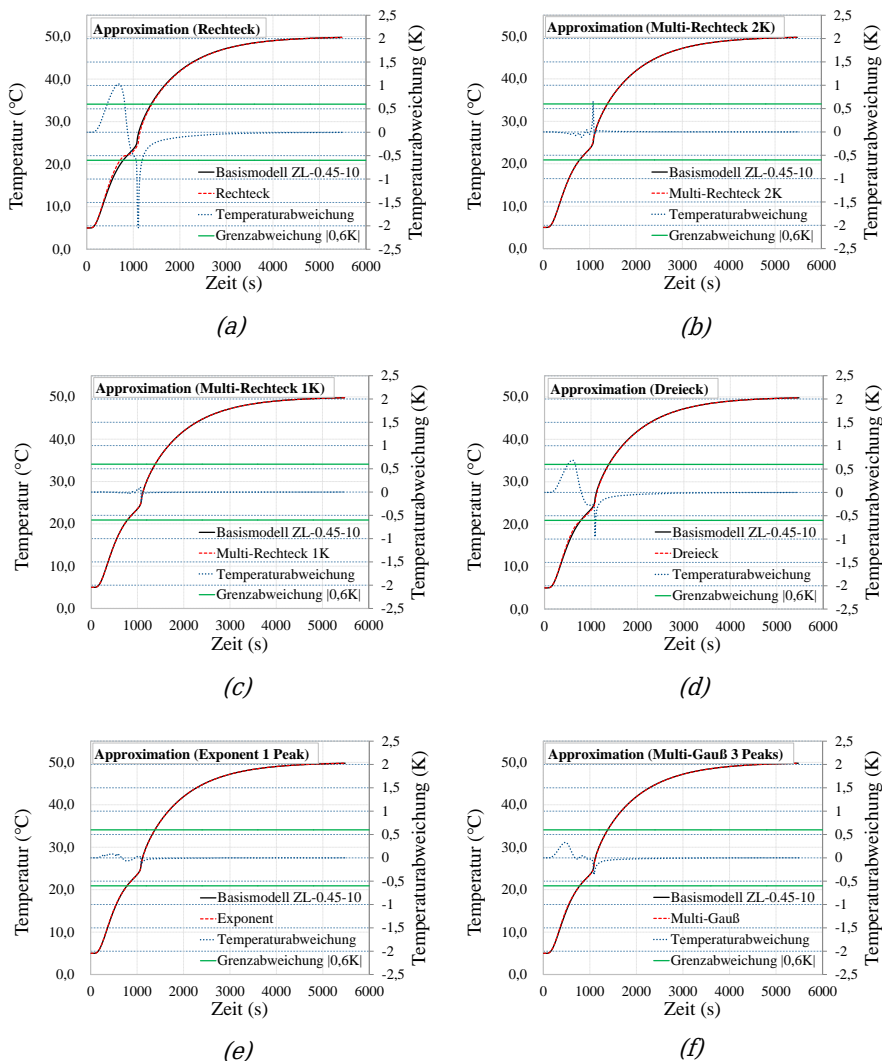


Abbildung 118: Simulation und Vergleich der Temperaturverläufe für das Heizen mit unterschiedlichen Approximationsmodellen der  $p$ - $c_{\text{eff}}$ -Kurven: Rechteck (a), Multi-Rechteck 2K (b), Multi-Rechteck 1K (c), Dreieck (d), Exponent 1Peak (e) und Multi-Gauß 3 Peaks (f).

### A3.2 Vergleich der Temperaturverläufe für das Kühlen.

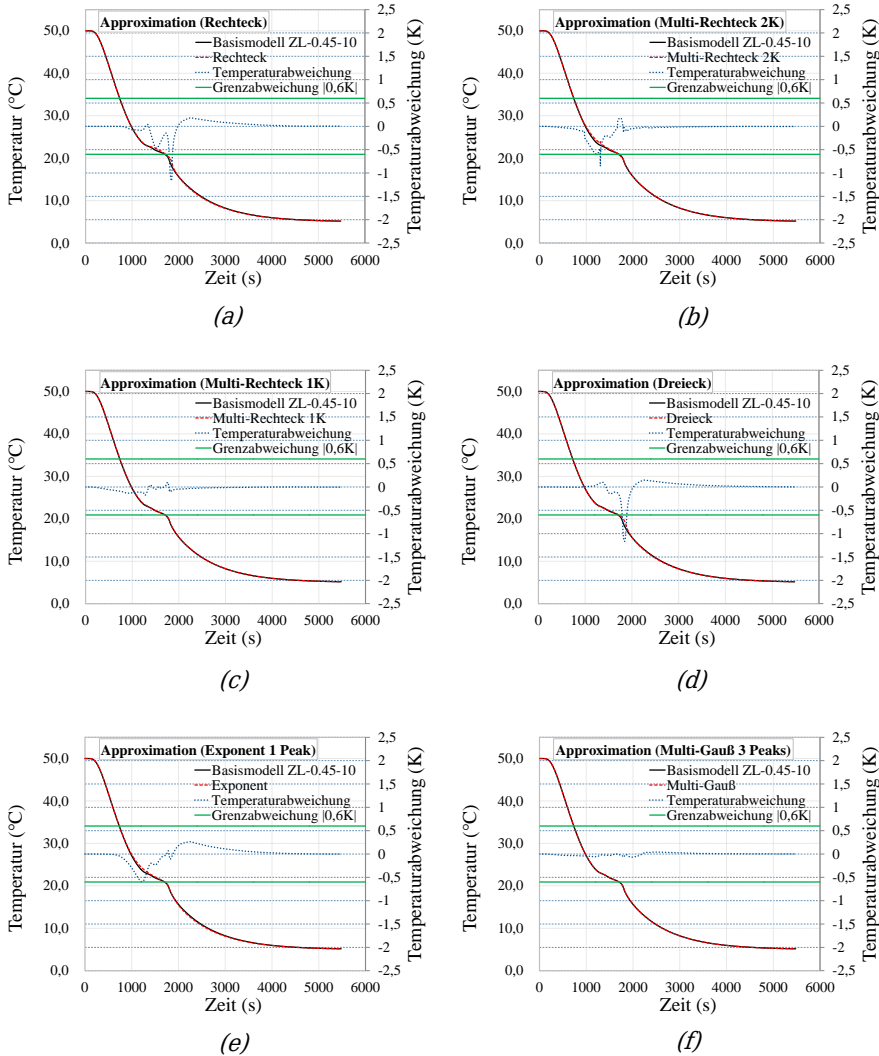


Abbildung 119: Simulation und Vergleich der Temperaturverläufe für das Abkühlen mit unterschiedlichen Approximationsmodellen der  $\rho \cdot c_{\text{eff}}$ -Kurven: Rechteck (a), Multi-Rechteck 2K (b), Multi-Rechteck 1K (c), Dreieck (d), Exponent 1Peak (e) und Multi-Gauß 3 Peaks (f).

A4 Visualisierung der Temperaturverteilung als zweidimensionale-Schnittfläche des simulierten ZL-0.45-20 Kugelkörpers mit und ohne Kabel in Kugelmittle.

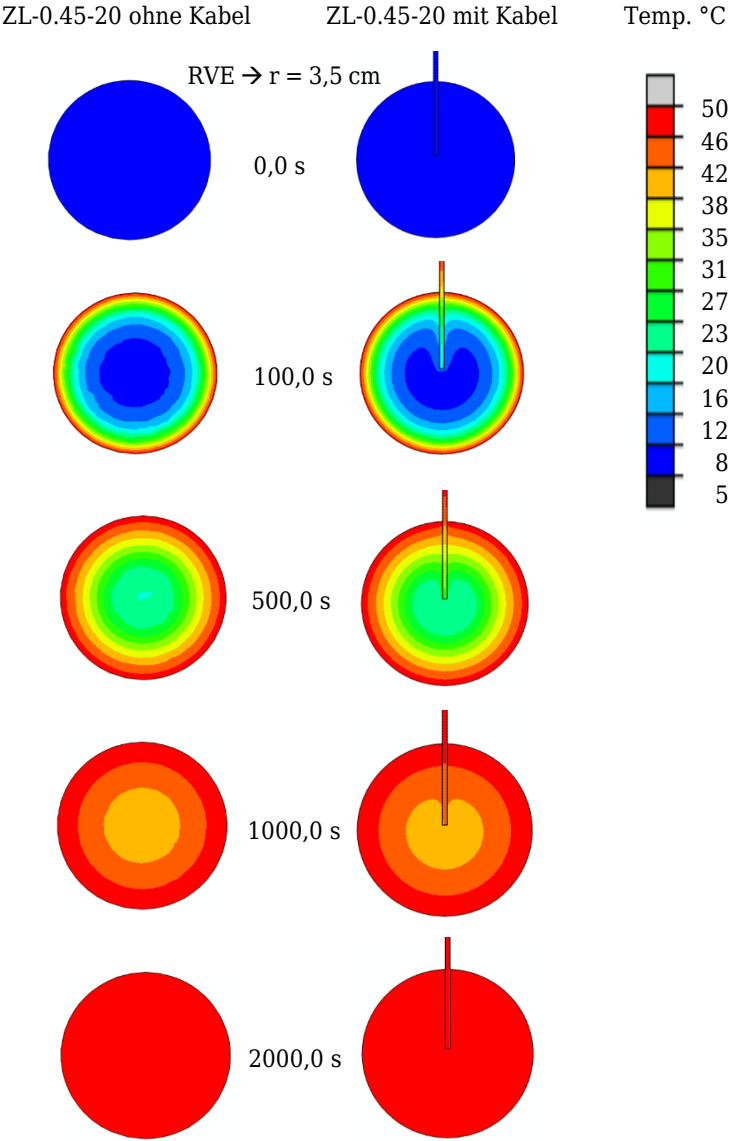


Abbildung 120: Schematische Darstellung der Temperatur-Zeit-Entwicklung eines Kugelprobekörpers mit und ohne Kabel am Beispiel des RVE der ZL-0.45-20 Mischung.